

Благодарности: исследование выполнено при поддержке Пермского научно-образовательного центра «РАЦИОНАЛЬНОЕ НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЕ», 2023.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СУЛЬФИТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ ЗОЛОЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ

Петухов И.В.¹, Попова А.М.², Кичигин В.И.¹

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет

²Пермская научно-производственная приборостроительная компания

Для осаждения толстых слоев золота в микроэлектронике, оптоэлектронике, интегральной оптике используются сульфитные электролиты золочения. Они имеют нейтральное значение pH, что позволяет осаждать достаточно толстые слои золота (≥ 20 мкм) через маску фоторезиста при изготовлении различных устройств, работающих в СВЧ-диапазоне.

Из сульфитных электролитов осаждаются мягкие, блестящие покрытия, обладающие невысокими внутренними напряжениями даже при значительной толщине покрытий, если подобраны оптимальные условия осаждения и состав электролита. Для стабильной и продолжительной работы сульфитных электролитов необходимо использовать стабилизирующие добавки.

В работе исследованы два электролита золочения:

1. Электролит №1 на основе сульфита натрия с добавкой 2,2'-дипиридила в качестве стабилизатора. Состав, г/л: Au (в пересчете на металл) – 8,5, сульфит натрия – 40, этилендиамин – 32, 2,2'-дипиридил – 0,1; pH электролита – 7,2. В данном электролите золото присутствует в виде комплексного соединения $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$. Рабочая плотность тока 20–25 А/м², выход по току 96–98%. Введение добавки 2,2'-дипиридила несколько повышало твердость (до ~0,85 ГПа) и шероховатость покрытий.

2. Электролит №2 на основе сульфита аммония. Состав электролита, г/л: Au (в пересчете на металл) – 9,0, сульфит аммония – 100; pH электролита – 6,8. Золото присутствует в виде комплексного соединения $(\text{NH}_4)_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$. Рабочая плотность тока 20–40 А/м², выход по току 94–95%. Покрытия были блестящие и имели низкую твердость – $0,66 \pm 0,05$ ГПа. После добавления к электролиту этилендиамина (32 г/л) повышался выход по току до 97–98% и микротвердость – до $0,82 \pm 0,04$ ГПа. По данным электронной микроскопии, средний размер кристаллитов при этом уменьшался с 37 нм до 27 нм.

В обоих электролитах осаждение покрытий проводилось при температуре 50⁰С в условиях перемешивания.

Электрохимические процессы, протекающие в сульфитных электролитах золочения, как катодные, так и анодные процессы, недостаточно хорошо изучены. В связи с этим проведены электрохимические исследования в электролитах №1 и №2. Электрохимические измерения проводились на

стационарном электроде и на вращающемся дисковом Pt-электроде при скорости вращения 100–300 об/мин. Перед измерениями на поверхность электрода осаждали слой Au толщиной ~ 1 мкм. Поляризационные кривые снимали в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 в условиях термостатирования (50°C). Измерение спектров импеданса проводилось в диапазоне частот от 10 кГц до 0,01 Гц при амплитуде переменного сигнала 0,01 В. Все потенциалы приведены в нормальной водородной шкале.

Увеличение скорости вращения дискового электрода сопровождалось увеличением плотности катодного тока до скоростей 300 об/мин (рис.1 а), при дальнейшем росте скорости вращения изменения i, E -кривых были незначительны.

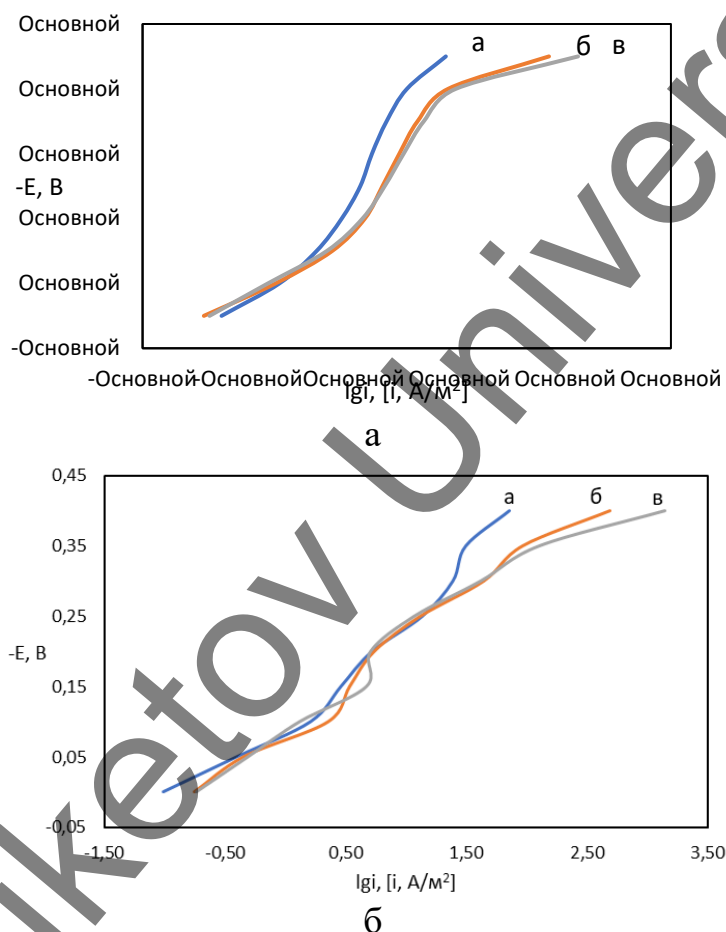


Рис. 1. Катодные кривые в электролите №1 (а) и №2 (б) при скоростях вращения электрода, об/мин: а – 0, б – 100, в – 300

Введение 2,2'-дипиридила в электролит приводит к существенному повышению катодной поляризации, поскольку 2,2'-дипиридил обладает высокой поверхностной активностью и его адсорбция может вести к ингибированию электродного процесса.

Поляризационные кривые в электролите №2 имеют более сложную форму (рис.1 б), скорость вращения электрода оказывает заметное влияние лишь при увеличении поляризации. Спектры импеданса для электроосаждения золота из

сульфитных электролитов различного состава имеют качественно одинаковый вид – при невысоких катодных поляризациях график импеданса содержит емкостную дугу при высоких частотах и индуктивную дугу при низких частотах (рис.2 а), при более высоких катодных поляризациях графики импеданса представляют собой сочетание двух емкостных дуг и одной индуктивной дуги (рис.2 б).

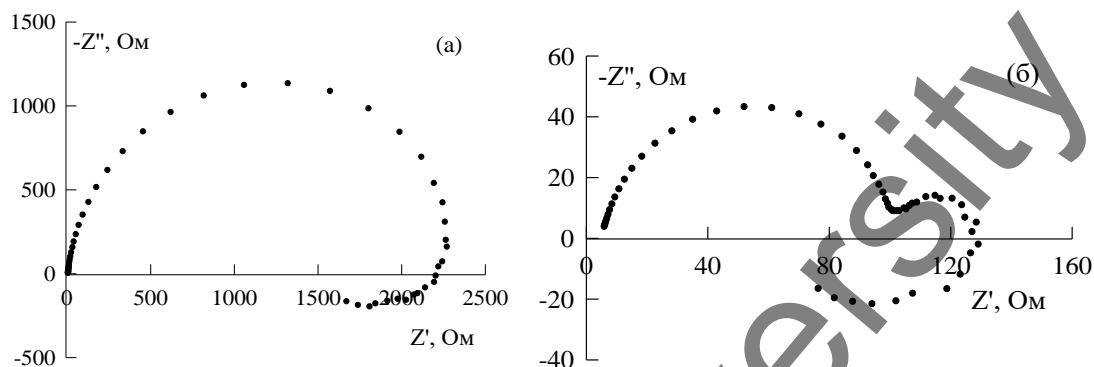


Рис.2. Спектры импеданса в электролите №2 при $E = -0,14$ В (а) и $-0,28$ В (б). Площадь электрода $0,07$ см². Скорость вращения электрода 300 об/мин.

Первая (высокочастотная) емкостная дуга связана с сопротивлением переноса заряда и емкостью двойного электрического слоя.

Вторая емкостная дуга предположительно связана со стадией встраивания ад-атомов золота в кристаллическую решетку. Следует отметить, что во вторую емкостную дугу в зависимости от условий могут давать вклад одновременно две стадии с близкими временными константами – встраивание ад-атомов в решетку и диффузия реагента в объеме раствора.

Индуктивную дугу можно объяснить при следующих допущениях: добавки к электролиту адсорбируются на поверхности электрода; адсорбция добавок оказывает ингибирующее действие на разряд комплексных ионов Au(I); адсорбция добавок зависит от потенциала электрода, уменьшаясь при повышении катодной поляризации. С этим согласуется появление пиков адсорбции-десорбции на кривых дифференциальной емкости.

Предложены эквивалентные электрические схемы, соответствующие описанной выше физической модели, определены величины их элементов как функции потенциала электрода.

Благодарности: исследование выполнено при поддержке Пермского научно-образовательного центра «РАЦИОНАЛЬНОЕ НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЕ», 2023.