



**БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ФИЗИКОХИМИЯ „АКАД. РОСТИСЛАВ КАИШЕВ”**

инж. Веселина Стефанова Милушева

**„ПОЛУЧАВАНЕ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА
НАНОСТРУКТУРИРАНИ СЛОЕВЕ ОТ МЕД
И АНОДЕН АЛУМИНИЕВ ОКСИД”**

АВТОРЕФЕРАТ

**на дисертация за присъждане на образователна и научна степен
„доктор”**

Направление: 4.2. Химически науки
Специалност: „Електрохимия”

Научни ръководители:
доц. д-р Боряна Цанева
проф. д-р Мария Петрова

Научно жури:
1. Проф. дхн Весела Цакова
2. Проф. д-р Николай Божков
3. Доц. д-р Боряна Цанева
4. Доц. д-р Кристиян Гиргинов
5. Доц. д-р Александър Захариев

София, 2024

Дисертационният труд е написан на 140 страници и съдържа 48 фигури и 12 таблици. Цитирани са 163 литературни източника.

Номерата на главите и фигурите в автореферата съвпадат с тези в дисертацията.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Института по физикохимия при БАН.

I. Въведение

Анодирането на алуминия е евтин електрохимичен процес, който позволява израстване на матрица от успоредно подредени нанопори, разположени перпендикулярно на анодираната повърхност. Ключови предимства на анодния алуминиев оксид (ААО) са съвместимост с широк спектър от материали, както и възможността да се произвежда бързо и върху относително големи площи.

Слоеве от ААО намират все по-широко приложение като материал, внедряван в електронни и комуникационни технологии, като основа за създаване на монолитни катализатори, като матрица за синтезиране на 1D наночастици (нанотелчета и нанотръбички) или за създаване на нанокompозитни материали.

Съчетаването на изолационен нанопорест слой като ААО с метали позволява постигане на уникални свойства на крайния нанокompозитен слой. Технологиите за химичното и електрохимичното отлагане на мед изглеждат сред най-зрелите в промишлеността, но съчетаването им със също толкова тривиален материал като анодиран алуминий създава сериозни технологични предизвикателства. Решаването на въпроси свързани с електрохимичното израстване в нанопорите на ААО директно от алуминиевата подложка би позволило създаване на нанокompозитен слой с уникални анизотропни свойства – проводящ в перпендикулярна на повърхността посока и изолационен по другото направление. В същото време оптимизирането на технологията за химично помедяване при запазване на изолационните свойства на ААО ще позволи изграждане на проводящи изображения в слоеста структура от типа проводник/изолатор/проводник. Така комбинирането на подходящи химични и електрохимични методи с фотолитографски техники би спомогнало за създаване на различни електронни елементи, МЕМС, сензорни системи, катализатори и биомедицински устройства.

Дисертационният труд е посветен на разработване на технологии за химичното и електрохимичното отлагане на мед върху анодиран алуминий до създаване на нанокompозитни материали от Cu/ААО и слоеви структури от типа проводник/изолатор/проводящи изображения на база Al/ААО/Cu.

II. Цел и задачи на дисертационния труд:

Настоящият дисертационен труд има за цел изследване на възможността за електрохимично получаване на нанокompозитни слоеви материали на базата на нанопорест аноден алуминиев оксид (ААО) и мед с анизотропна електропроводимост, както и охарактеризирането им по отношение на състав, структура и възможност за приложение в електрониката.

За постигането на тази цел беше необходимо решаването на следните задачи:

1. Изследване на процесите за изтъняване на бариерния оксиден слой на границата Al/ААО и електрохимично или химично израстване на мед от алуминиевата основа през нанопорите на ААО до получаване на композит с възможност за електропроводимост в посока перпендикулярна на алуминиевата повърхност (през нанокompозита).
2. Разработване на методи за безхлоридно активиране на ААО, позволяващо последващо химично помедяване на ААО.
3. Разработване на електролити за химично помедяване с рН в интервала 4-9,5 с понижена агресивност по отношение на ААО.

4. Определяне на състава и структурата на покритията в зависимост от условията на отлагане и потенциалната им приложимост в електронни технологии.
5. Изследване на възможността за модифициране на ААО върху алуминий с цел повишаване на химичната му устойчивост и възможност за селективно химично отлагане на мед.

II. Методи, материали и експериментални условия

Като изходен материал за получаване нанопорест аноден алуминиев оксид е използвано алуминиево фолио техническа чистота 99.0% Al с дебелина 0.1 mm. В работата са използвани различни електролити за анодиране като оксалова, сярна и фосфорна киселина. Анодирането се извършва в двуелектродна електрохимична клетка с работен електрод от предварително почистена алуминиева пластина и противоелектрод от неръждаема стомана с повърхност от 2 до 5 пъти по-голяма от тази на работния електрод. Изтъняването на бариерния слой е извършено чрез електрохимично и химично разтваряне. Електрохимичното разтваряне се осъществява непосредствено след анодирането в същия електролит чрез два подхода - намаляване на напрежението или галваностатично. След електрохимичното изтъняване се прилага и химично изтъняване на бариерния слой. Електрохимичното запълване с мед на ААО с алуминиева подложка се реализира непосредствено след разтварянето на бариерния слой и пропиване на порите с медни йони.

Катализирането на ААО е извършено чрез четири различни подхода, използващи разтвори с неутрално или слабо кисело рН, без хлориди или други стимулиращи питингообразуването вещества – отлагане на контактна мед, сенсibiliзиране и паладиево активиране, паладиево активиране с термично разлагане и катализиране чрез фотохимично отлагане на медни зародиши върху функционализиран с TiO₂-зол аноден алуминиев оксид.

За химично отлагане на мед върху ААО/Al бяха използвани три типа разтвори в зависимост от редуциращия агент в тях: натриев хипофосфит, фосфориста киселина и формалдехид.

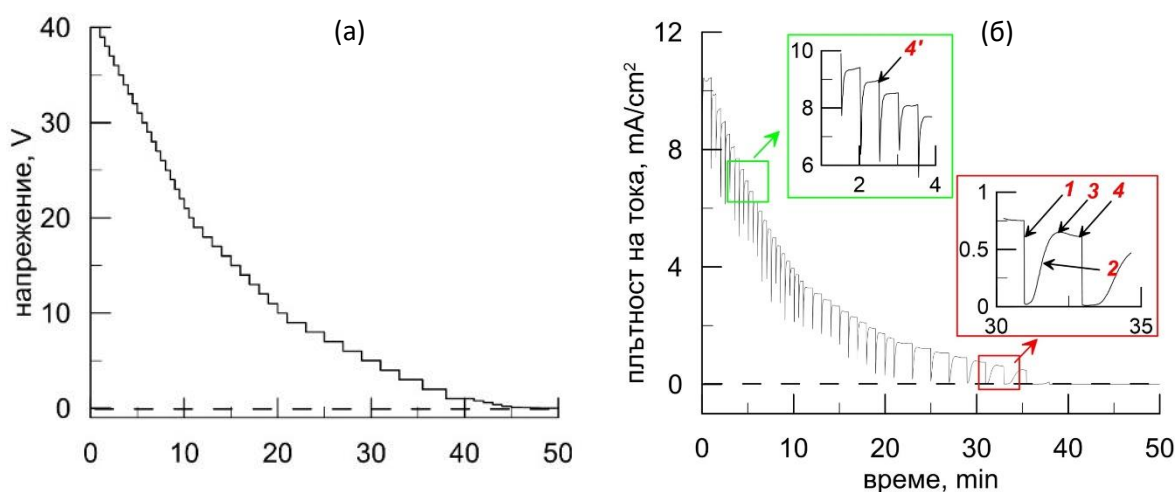
Бяха използвани следните методи за охарактеризиране - сканираща електронна микроскопия и енергийно дисперсивна рентгенова спектроскопия рентгенова фотоелектронна спектроскопия XPS, рентгеноструктурен анализ XRD, рентгеново флуоресцентна спектроскопия, софтуерна обработка на изображения от оптична и сканираща електронна микроскопия.

III. Опитни резултати

1. Запълване с мед на нанопори на ААО чрез директно DC електроотлагане върху алуминий

1.1. Електрохимично модифициране на нанопорестата матрица за DC отлагане

Електрохимичното модифициране е извършено с цел създаване на електрически контакт между алуминиевата подложка и електролита, който е необходим за DC електроотлагане на мед в нанопорестата матрица на ААО. На тази операция са подложени образци с ААО, формиран в 0,4 М оксалова киселина при 40 V. Изтъняването на бариерния слой е извършено в 0,4 М оксалова киселина при контролирано стъпаловидно понижаване на напрежението (*фиг. IV.1а*). Напрежението е променяно стъпаловидно през 0,5 V с цел релаксиране на тока и покачването му на по-високи стойности (*фиг. IV.1б*), т.е. поддържане на подходяща скорост на процеса. В края на електрохимичното третиране се предполага достатъчно изтъняване на бариерния слой в дъното, което да не възпрепятства контакта между алуминия и електролита за отлагане на мед. Зависимостта на резултантния ток с времето е представена на *фигура IV.1б*.



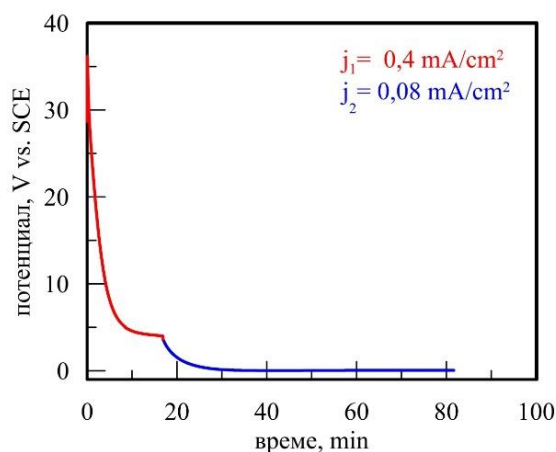
Фигура IV.1. Зависимости напрежение-време (а) и плътност на тока-време (б) при електрохимично изтъняване на бариерния слой

Подобни зависимости са снемани при различни режими и скорости на понижаване на напрежението, при които процесът приключва от 40 до 120 min. Целта на изследванията е да се намери оптималната скорост на намаляване на напрежението така че плътността на анодния ток да остане достатъчно висока, за да се поддържа активен анодния процес.

Вторият метод за изтъняване на бариерния слой е поддържане на плътността на тока на по-ниски стойности от необходимите за израстване на слоя, при което се дава възможност за доминиране на химичното разтваряне бариерния слой, без да се спира напълно електрохимичния процес на границата Al/ААО. На *фигура IV.2* е представена зависимостта на потенциала от времето при дву-етапно галваностатично изтъняване на бариерния слой. Продължителността на първия етап се определя от времето, необходимо за стационариране на потенциала, след което плътността на тока се намалява 5 пъти (от 0,4 mA/cm² на 0,08 mA/cm²). Сравняването на двата метода показва, че галваностатичното изтъняване позволява значително по-бързо първоначално намаляване на напрежението, а от там и по-висока скорост на изтъняване, тъй като напрежението спада 10 пъти (от 40 до 4 V) за около 10 min при плътност на тока от около

40% от тази в края на формирация етап, докато при контролираното намаляване на напрежението това става за 32 min.

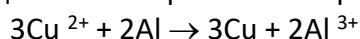
След електрохимичното изтъняване в дъното на порите остава незначителен по дебелина аноден слой. Поради тази причина след спиране на електрическото захранване образците са оставени в електролита за допълнително химично разтваряне на бариерния слой. Стойността на потенциала на отворена верига (ОСР) е използвана като критерий за установяване на момента на пълно разтваряне на бариерния слой. Когато това се случи потенциалът рязко се отклонява с отрицателна посока, което е индикация за отстраняване на остатъците на оксидния слой до граница Al/електролит в дъното на порите.



Фигура IV.2. Галваностатично понижаване на потенциала при изтъняване на бариерния слой

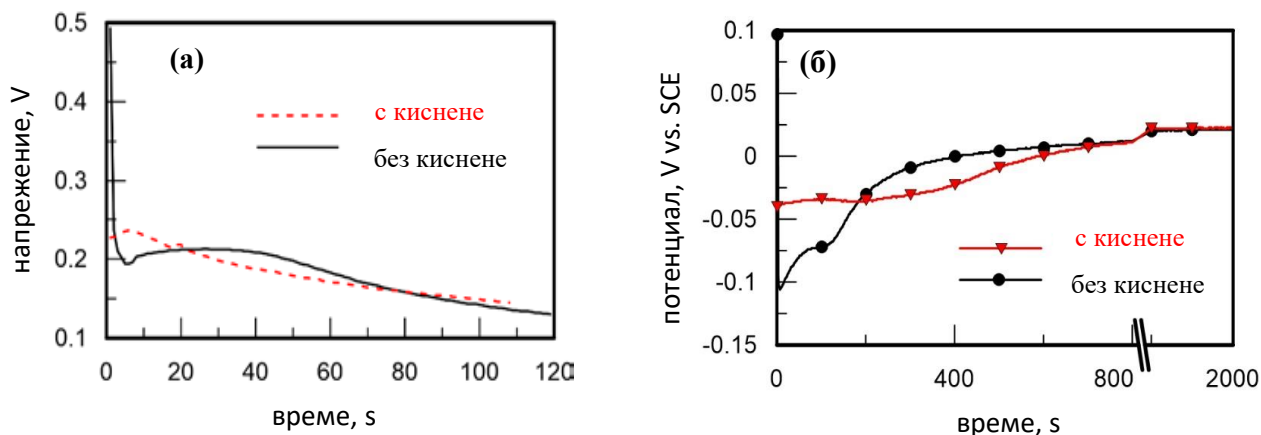
1.2. Галваностатично запълване на нанопорите в ААО с мед за получаване на нанокompозит ААО/Cu

Накисването на анодираните образци в електролита за електрохимично отлагане на мед цели насищане на порите с Cu^{2+} йони. При накисване на мембраната на ААО без бариерен слой върху алуминия в дъната на порите се извършва реакция на заместване:



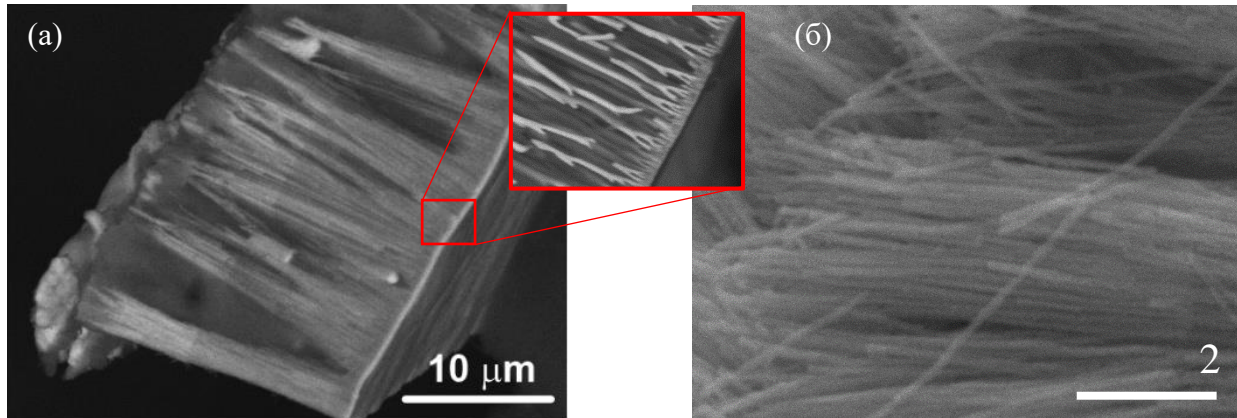
Освен формиране на междинен контактен меден слой върху алуминия, заместителната реакция предотвратява и възможността за окисляване на алуминия и повторно образуване на оксид в дъното на порите. Наличието на медни йони в порите на ААО допълнително облекчава процеса на последващото електроотлагане (**фиг. IV.5**) и дава възможност за по-равномерното им запълване с метал. Все пак опитно е установено, че по-продължителен престой от 20 минути на анодиран алуминий с отстранен бариерен слой в кисел разтвор на 0,2 M CuSO_4 води до намаляване на адхезията между алуминиевата основа и нанокompозитния слой ААО/Cu, получен на следващ етап.

На **фиг. IV.5** са представени зависимостите на напрежението на клетката и на потенциала на работния електрод при галваностатично запълване на порите. То е извършено с $j_k = 10 \text{ mA/cm}^2$ в електролит с рН 3, съдържащ 0,2 mol/L CuSO_4 , 6,2 g/L H_3BO_3 при температура 20 °C. Ефектът от предварителното накисване оказва влияние основно през първите минути на електроотлагането.



Фигура IV.5. Изменение на напрежението (а) и потенциала (б) с времето при галваностатично запълване на порите в ААО с мед с 10 mA/cm^2 с и без предварително третиране в меден електролит.

На **фигура IV.6** са представени SEM изображения в режим на обратно отразени електрони на напречно сечение на образци след наkisване 30 минути в меден електролит и галваностатично запълване на порите с мед. SEM наблюденията показват наличие на тънък слой контактна мед на границата Al/AAO. Контактната мед води до лесно отделяне на слоя Cu / AAO + Cu / Cu от алуминиевата подложка и получаване на отделен нанокomпозитен слой от AAO+Cu. В някои случаи този непредвиден ефект може да се използва за лесно създаване на отделен нанокomпозитен слой без необходимост



Фигура IV.6. SEM изображения в режим на обратно отразени електрони на: (а) нанокomпозит от AAO+Cu, получен след електрохимично изтъняване на бариерния слой и електроотложена мед; (б) медни нанотелчета, получени от нанокomпозита след разтваряне на матрицата от AAO.

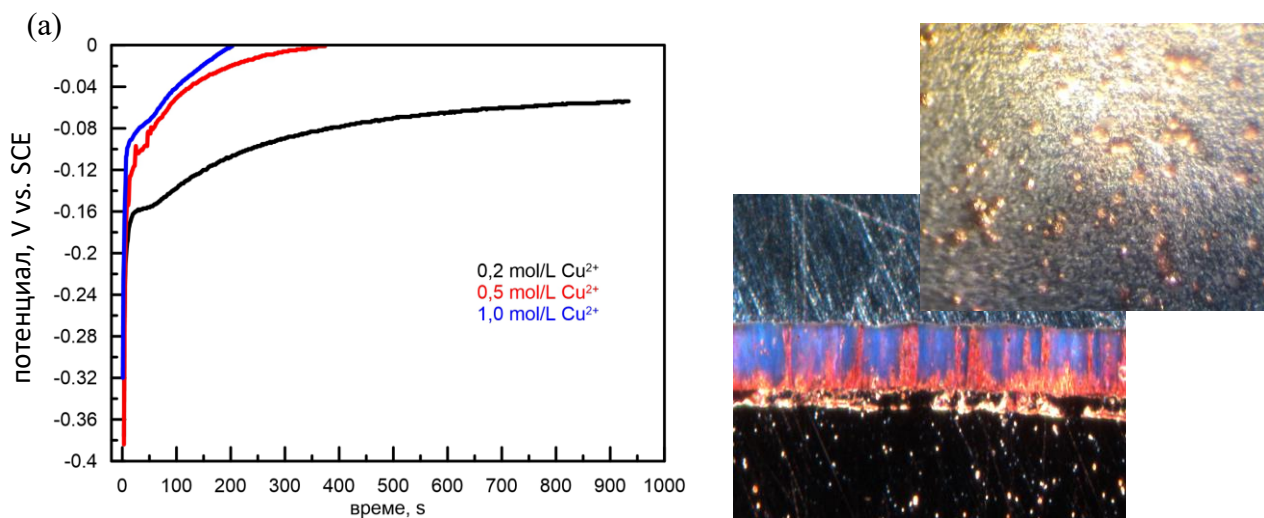
от химично разтваряне на алуминиевата основа и получаване на нанокomпозит (**фиг. IV.6а**). На границата с алуминия медните нанотелчета са с дървовидна структура (**фиг. IV.6а-увеличено изображение**), следвайки тази на ААО матрица. От получения композит чрез разтваряне на ААО може да получат медни нанотелчета (**фиг. IV.6б**).

Влиянието на концентрацията на Cu^{2+} върху електрохимично запълване на ААО матрица е проследено в интервала от концентрации от 0,2 до 1,0 M CuSO_4 . Установена бе силна зависимост на реакцията на отлагане от концентрацията на медни йони в електролита при галваностатичен режим. С увеличаване на концентрацията на Cu^{2+} от

0,2 до 1,0 M се повишава началният потенциал (от -0,78 на -0,32 V vs. SCE) и наклонът на зависимостта потенциал-време е по-стръмен (**фиг. IV.7**).

На **фиг. IV 76** са показани повърхността и напречния лом на образци, наблюдавани на опитен микроскоп галваностатично запълване на порите с мед като най-подходяща за равномерно запълване на порите се оказва концентрация - 0,2 mol/L CuSO₄ с 6,2 g/L H₃BO₃.э

(б)

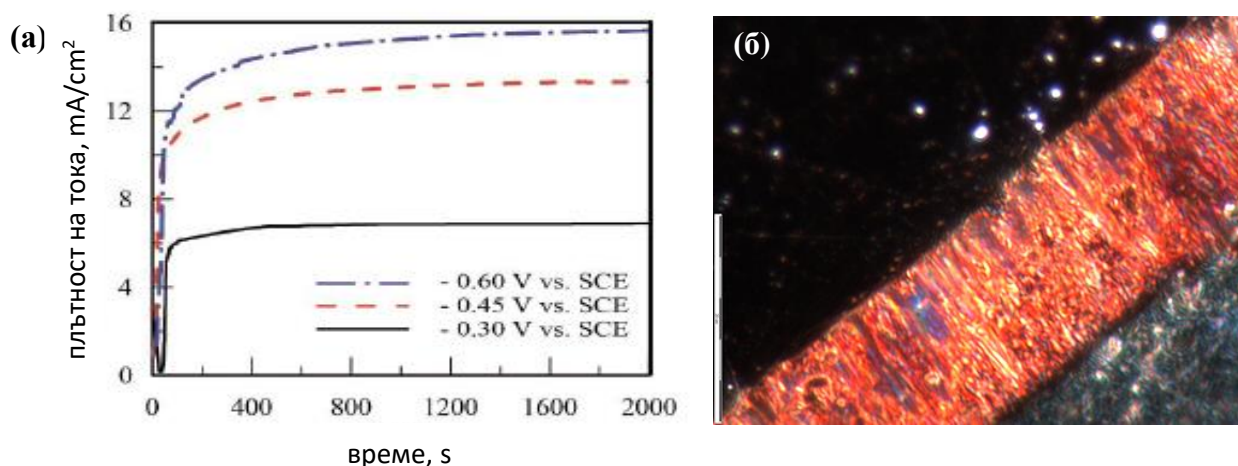


Фигура IV.7 Резултати от галваностатично запълване с мед на нанопорест ААО:
(а)- Изменение на потенциала с времето при различни концентрации на медния електролит и плътност на тока 10 mA/cm²; (б)- Оптични изображения на повърхност и на лом на нанокompозит от ААО и мед (500x), отложена галваностатично от електролит с 1,0 M

В галваностатичен режим са приложени катодни плътности на тока 5, 10 и 20 mA/cm² за електролит, съдържащ 0,2 mol/L CuSO₄. След първоначалното проникване на достатъчно йони в порите се създават условия на стационарна дифузия и потенциалът проявява тенденция към стационариране. След около 5 мин. разликата в потенциалите при отлагане с 5 и 20 mA/cm² се установява на около 60 mV.

1.3. Потенциостатично запълване на нанопорите в ААО с мед за получаване на нанокompозит ААО/Cu

В потенциостатичен режим електроотлагането е провеждано при -0,30, -0,45 и -0,60 V vs. SCE. Зависимостите плътност на тока-време на **фигура IV.10a** показват, че плътността на тока се увеличава 2,5 пъти, когато катодният потенциал се повиши от -0,30 до -0,60 V vs. SCE. Проведените микроскопски наблюдения на напречното сечение показват, че най-равномерно отлагане се получава при -0,45 V vs. SCE (**фиг. IV.10б**). При по-ниска катодна поляризация, освен по-ниската скорост на израстване на нанотелчета, е затруднена и миграцията на медните йони в някои несъвършени участъци от нанопорестата матрица (изкривени, стеснени или разклонени пори). От друга страна при



Фигура IV.10. Резултати от потенциостатично запълване с мед на нанопорест ААО: (а) промяна на катодната плътност на тока с времето; (б) оптична микроскопия на напречно сечение на образец след потенциостатично отлагане при -0.45 V vs. SCE .

твърде висока катодна поляризация нанопорите се запълват бързо и с предимство в зоните с по-лесен достъп (по-широки и/или по прави пори), което води до значителна разлика във височината на запълване.

Като оптимални условия бяха определени 10 mA/cm^2 при галваностатичен режим и -0.45 V при потенциостатичен режим при съдържание на $0,2\text{ M Cu}^{2+}$ йони

1.4. Изводи

- 1) Получаване на нанокompозити чрез запълване с мед на нанопорести слоеве върху анодиран алуминий е възможно чрез DC електроотлагане след електрохимично изтъняване на бариерния слой, последвано от химично разтваряне. Равномерността на запълване се определя както от режима на изтъняване, така и на електроотлагане.
- 2) Изтъняването на бариерния слой чрез стъпаловидно понижаване на напрежението води до получаване на дървовидна пореста структура на границата на ААО/Al. Ефективността на процеса на премахване на бариерния слой може да се контролира чрез измерване на изменението на потенциала на алуминиевия електрод с времето. Най-добри резултати са постигнати при електрохимично изтъняване за около 60 min при контрол на напрежението или на тока.
- 3) Предварителното пропиване на анодиран алуминий с премахнат бариерен слой в електролит на Cu^{2+} подпомага равномерността на запълване на порите с мед чрез формиране на фин слой контактна мед на границата ААО/Al и насищане на електролита в порите с медни йони, подпомагащи процеса на електроотлагане.
- 4) По-равномерно запълване с мед на нанопорест ААО се постига при потенциостатичен режим при -0.45 V vs. SCE от електролит с относително ниска концентрация на медните йони от $0,2\text{ M Cu}^{2+}$.

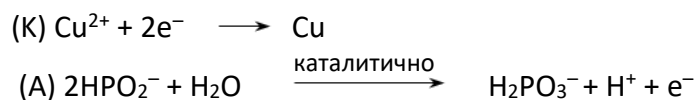
2. Технология за химично помедяване на ААО от електролит с редутор натриев хипофосфит

2.1. Електрохимични изследвания за оптимизиране състава и условията на работа на електролит за химична мед с редутор натриев хипофосфит

Първият от разработените електролити за химично отлагане на медни покрития върху ААО е със слабо алкално рН, а като редуциращ агент е използван натриев хипофосфит. Тъй като медта не катализира окисляването на хипофосфита и скоростта на отлагане от чисто медни разтвори е твърде ниска, в електролита е добавено малко количество никелова сол (1 g/L NiSO₄·7H₂O). Този състав на банята позволява съвместно отлагане на мед с нищожно количество Ni, което обаче е достатъчно да катализира окисляването на хипофосфита, а от там и до автокатализиране на отлагането на мед.

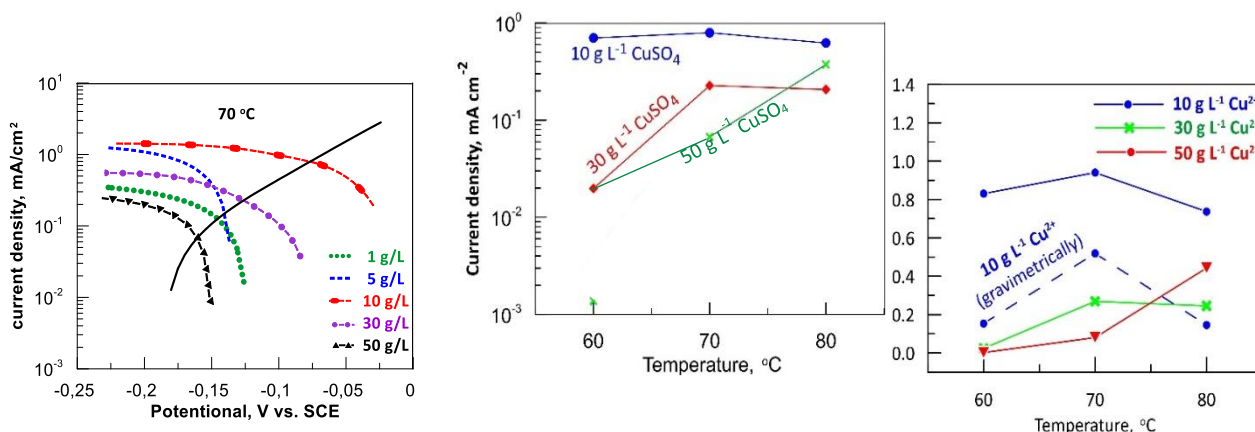
За определяне на оптималния състав и условия за работа на електролита за химично помедяване с редутор хипофосфит е използвана линейна поляризация. Чрез построяване на диаграми на Евънс е изследвано влиянието на температурата, рН и състава на медната сол върху скоростта на химичното отлагане на мед.

При електрохимичните тестове общата окислително-редукционна реакция е разделена на аноден и катоден процес:



които се изследват по отделно.

Определените стойности на потенциала и на плътността на тока в пресечните точки на катодните зависимости с анодната за 30 g/L редутор съответстват респективно на потенциала на отлагане и на плътността на тока (j_{dep}), с която протича процеса на химично отлагане на мед. От **фигура IV.13** се вижда, че отделителният потенциал на медта попада в областта на смесен кинетично-дифузионен контрол на процеса, който се счита за оптимален при електрохимично отлагане на медни слоеве. Плътността на тока в пресечната точка на двете зависимости е използвана като основен критерий за скоростта на химичната редукция на Cu²⁺. Обобщено влиянието на температурата върху плътността на тока и скоростта на отлагане е показано на **фигура IV.13б и в**.



Фигура IV.13. Влияние върху плътността на тока на: (а) концентрацията на Cu²⁺ и (б) температурата и на (в) температурата върху скоростта на отлагане на химична мед от хипофосфитни електролити, определени чрез електрохимични поляризационни тестове.

Стойностите на j_{dep} са преобразувани в скорост на отлагане (ν) чрез следното уравнение:

$$\nu = \frac{I \cdot A \cdot M_{Cu}}{2 \cdot S \cdot F} = \frac{j_{dep} \cdot A \cdot M_{Cu}}{2 \cdot F}$$

където j_{dep} е катодната плътност на тока, M_{Cu} е атомната маса на медта, а F е константата на Фарадей. Така получените стойности на ν са от 0,083 до 0,914 mg h⁻¹ cm⁻².

2.2. Изследване на химично отложени медни слоеве от хипофосфитен електролит

Данните от електрохимичния метод са сравнени със съответните получени гравиметрично върху подложки от ABS полимер, предварително катализирани чрез конвенционално колоидно паладиево активиране. Процесите на химично отлагане върху тази подложка са добре изследвани и приложени в промишлени условия за формалдехидни медни бани, което позволява получените от новия електролит резултати да бъдат приписани изцяло на влиянието на неговия състав и условия.

Чрез гравиметрични тестове и XRD е изследвано и влиянието на концентрацията на редуктора, на pH, на температурата на електролита и продължителността на процеса върху отлагането на мед от хипофосфитен електролит. В **таблица IV.3** са представени обобщените резултати, където оценените като оптимални стойности на параметрите са маркирани. Сравняването на резултатите от електрохимичните и гравиметричните тестове показват сходна тенденция – най-висока скорост на отлагане или съответно най-голяма дебелина на покритието се регистрира при концентрация на медните йони от 10g/L.

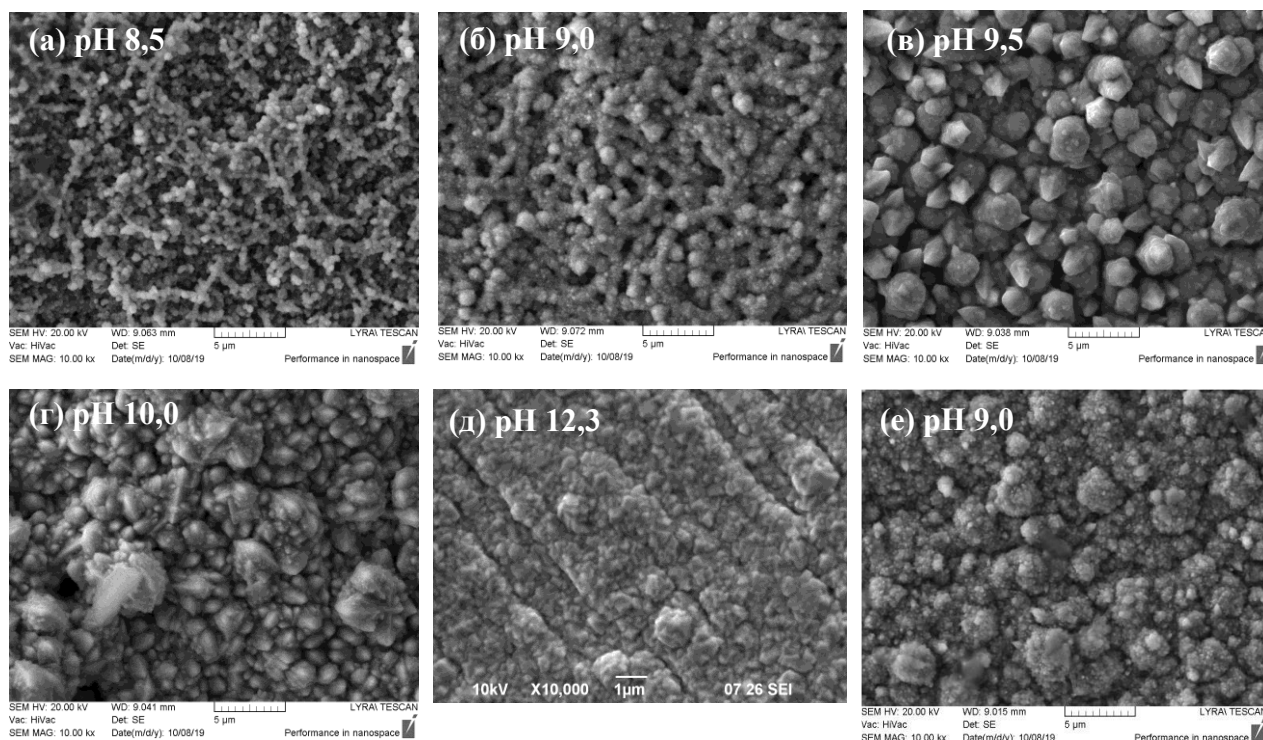
Таблица IV.3.

Влияние на основни параметри на хипофосфитна баня за химично помедяване върху микроструктурните параметри и дебелината на отложените покрития.

	Lattice parameter a , [Å]	Crystallite size D , [nm]	Micro Strain ms , [%]	Thickness of the copper coatings δ , [µm]
Концентрация на CuSO₄·5H₂O, g/l (първа колона)				
1	3.6216(4)	10,1	0.936(3)	1.16
10	3.6188(3)	65,4	0.192(2)	1.93
30	3.6177(2)	43,8	0.262(4)	0.62
50	Покритие, състоящо се най-вероятно от смесица от Cu ₂ O и CuO			0.63
Концентрация на NaH₂PO₂·H₂O, g/l (първа колона)				
1	Аморфно покритие, състоящо се най-вероятно от мед			0.33
10	Аморфно покритие, състоящо се най-вероятно от смесица от Cu и Cu(OH) ₂			0.39
30	3.6188(3)	65,4	0.192(2)	1.93
50	3.6193(5)	18,2	0.044(5)	0.59
pH на електролита (първа колона)				
8.0	3.6059(3)	14,9	-0.067(1)	0.37
8.5	3.6140(4)	20,3	-0.068(2)	0.78
9.0-9.3	3.6188(3)	65,4	0.192(2)	1.93
9.5	3.6142(2)	25,1	-0.063(4)	1.27
10.0	3.6154(3)	75,9	0.147(3)	1.25
Температура на електролита, °C (първа колона)				
50	3.6241(2)	9,2	0.066(3)	0.51
60	3.6098(2)	19,5	0.134(4)	0.57
70	3.6188(3)	65,4	0.192(2)	1.93
80	3.6081(3)	26,3	0.266(5)	0.54
Време на отлагане, min (първа колона)				

5	3.6201(4)	42,0	0.142(3)	0.70
10	3.6146(2)	24,2	0.131(2)	0.71
20	3.6188(3)	65,4	0.192(2)	1.93
30	3.6107(2)	18,6	0.257(4)	0.82
Въздушно разбъркване на електролита (първа колона)				
Без	2.0974(2)	65,3	0.193(4)	0.59
С	3.6188(3)	65,4	0.192(2)	1.93

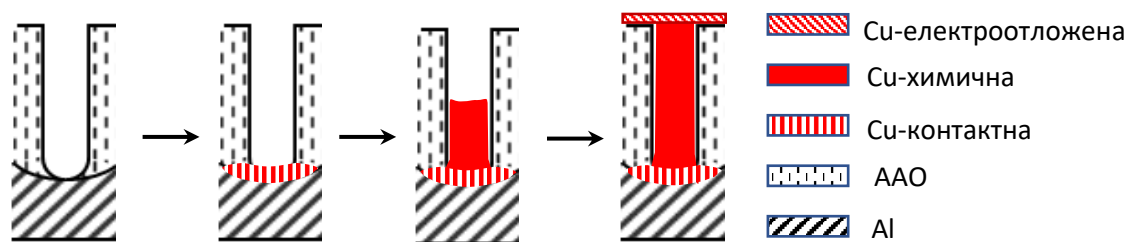
Направеният анализ за резултатите дава основание като оптимална концентрация на редуктора да бъде избрана стойността 30 g/L, температура 70 °C и оптимална стойност на pH електролита е 9,0÷9,3, 20 минути време на отлагане с разбъркване. Според EDX анализа в състава на медния слой при тези условия се включват и до 4,7wt.%Ni и 0,5wt.% P.



2.3. Активиране на ААО за химично помедяване от хипофосфитен електролит и получаване на композити ААО+Cu

2.3.1. Активиране чрез контактно отлагане на мед

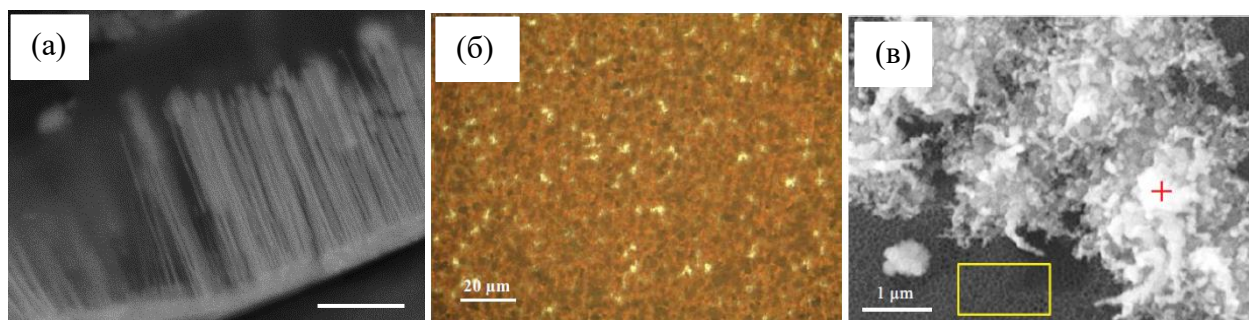
Контактното отлагане на мед е реализирано за образци от анодиран алуминий след изтъняване на бариерния слой (т. IV.1.1) и накисване в кисел разтвор на 0,2 M CuSO_4 за 15 min (описано в т. IV.1.2.1.). Схемата, по която се извършва активирането на ААО с отлагане на мед на границата $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ след разтваряне на бариерния слой е показана на **фигура IV.18**. Химичното отлагане е реализирано непосредствено след процедурата по активиране в електролита с оптимални параметри, а именно концентрация на 10 g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 30 g/L NaH_2PO_2 , 1 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 30 g/L Na-цитрат и 30 g/L H_3BO_3 при pH 9-9,3 и температура 70 °C.



Фигура IV.18. Схематично представяне на контактното активиране на анодиран алуминий и получаване на композит ААО+Си.

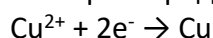
След престоя на образеца в разтвора за химично помедяване се образуват медни нанотелчета, които се установяват чрез SEM наблюдения на напречното сечение на ААО (**фиг. IV.19а**). Видима промяна на повърхността се наблюдава след 25 минути престой в разтвора за отлагане на химична мед - отделни кристали с размери около 2-5 μm (**фиг. IV.19б**). При SEM наблюденията по-голямо увеличение се забелязва, че медните нанопроводници излизат на повърхността на ААО и израстват, формирайки дендритни структури (**фиг. IV.19в**), между които може да се различи типичната нанопореста структура на ААО (жълтия правоъгълник). EDX точков анализ на дендритни структури (в мястото отбелязано със знака + на **фиг. IV.19в**) показва високо съдържание на мед от над 45%.

Върху така получения композит е извършено електроотлагане на мед от комплексен пирофосфатен електролит с рН 8 при катодна плътност на тока от 16 mA/cm^2 за 20 минути. Наблюдението с оптичен микроскоп на повърхността на полученото покритие (с типичния за медта розов цвят) потвърждава че катодният ток тече от алуминиевата основа през медни нанопроводници, включени в ААО шаблон, към



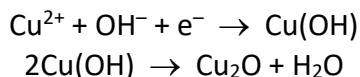
Фигура IV. 19. Композит ААО+Си получен чрез медно активиране и 10 минути химично отлагане на мед от хипофосфитен електролит:
 (а) SEM изображение на напречно сечение композитния слой; (б) оптична снимка на повърхност на композита; (в) SEM изображение при 40000 \times .

границата на ААО/електролит, където се извършва редукционната реакция:

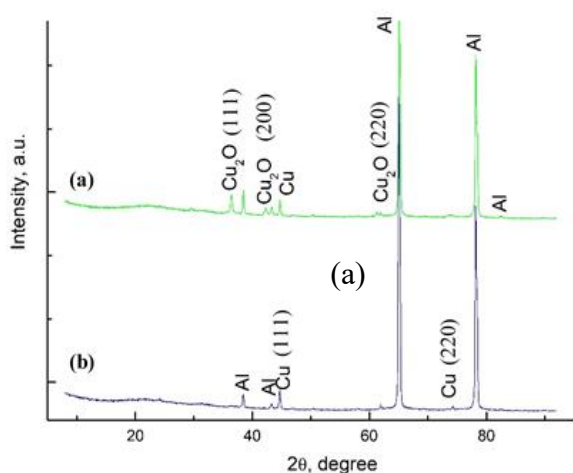


Химичният състав на химичните и на електроотложените медни слоеве беше изяснен чрез XRD анализ (**фиг. IV.20**). Резултатите от XRD на пробата с отложена химична мед показват наличието на купрооксид Cu_2O . Докато върху активиран с паладий ABS при този състав на химичната баня се отлага метална мед, върху анодирания алуминий

медта се редуцира частично. Наличието на мед (I) в нанопорестия ААО е регистрирано и от други автори, според които образуването на Cu_2O в ААО е резултатът на процесите на окисляване на наноразмерните медни частици, когато са изложени на въздух, както и че медният оксид се получава по време на потенциостатичното електроотлагане в нанокомпозици в резултат на частично окисление и процеси на дехидратация, извършвани по уравнения:



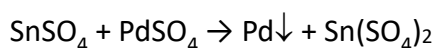
Според дифрактограмата на **фигура IV.20б** в състава на електроотложения меден слой липсват пикове на Cu_2O , следователно този оксид се образува в хода на химичното отлагане едновременно с мед. Отсъствието на пикове на Al_2O_3 потвърждава изцяло аморфния характер на анодния алуминиев оксид.



Фигура IV.20. XRD дифрактограма на химичен (а) и електроотложен (б) меден слой.

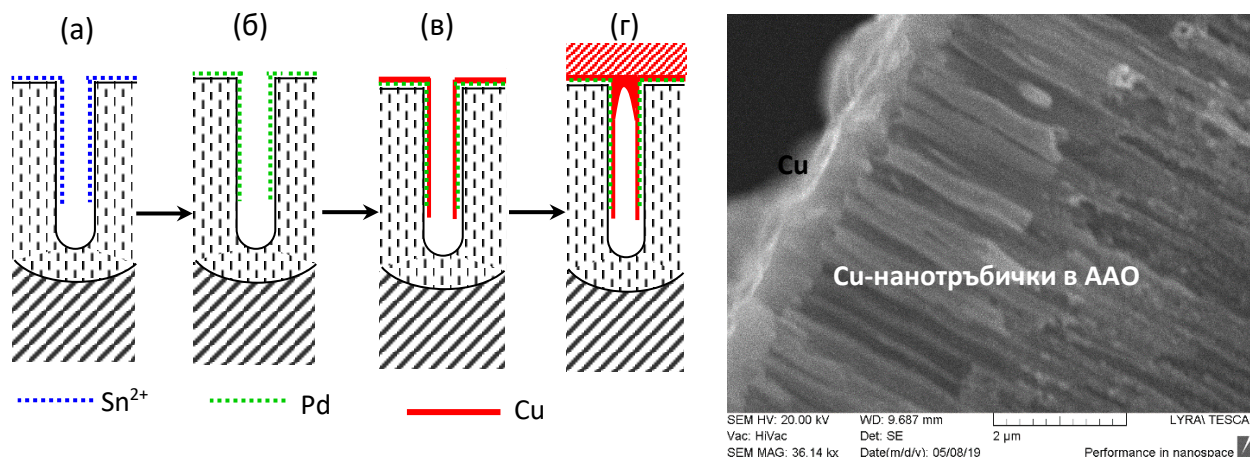
2.3.2. Технологии за палadieво активиране на анодиран алуминий (а) палadieво активиране от йонни разтвори

Намаляването на агресивността на известната в литературата технология, базирана на сенсibiliзиране с Sn^{2+} и активиране с Pd^{2+} бе реализирана за активиране на ААО като хлоридните соли бяха заменени със сулфатните им форми, а разтворите бяха приготвени със слабо кисело рН (между 2 и 5). След потапяне в сенсibiliзиращия разтвор, в порите на оксида навлизат калаени йони и се адсорбират върху стените им (**фиг. IV.21а**). При следващата операция активиране, върху повърхността протича окислително-редукционна реакция на формиране на катализатора, в резултат на която върху повърхността се образуват фини палadieви зародиши (**фиг. IV.21б**) по реакцията:



Така обработената повърхност е подложена на химично метализиране (**фиг. IV.21в**). За разлика от активирането с контактно отлагане на мед, при което израстват нанопроводници, при палadieвото активиране на анодиран алуминий без изтъняване на бариерния слой се получават нанотръбички (**фиг. IV.21в и д**). Това се дължи на задържането на палadieви каталитични зародиши върху стените на нанопорите от Al_2O_3 и последващото им помедеяване.

При по продължителен престой в развора за химично метализиране повърхностния слой се удебелява до запушване на порите и равномерно покриване на повърхността (**фиг. IV.21д**).



Фигура IV.21. Схема на помедеяване на ААО след паладиево активиране:

(а) ААО с адсорбирани йони Sn^{2+} ; (б) ААО с паладиеви зародиши; (в) химично отложена мед до нанотръбички; (г) слой при по-продължително отлагане; (д) SEM снимки на напречно сечение на химично метализиран ААО след паладиево активиране

(б) паладиево активиране чрез термично разлагане

Някои паладиеви соли са термично нестабилни и при нагряване при невисоки температури се разлагат термично до отделяне на атомарен паладий. За активиране на ААО в настоящата работа е използван неводен разтвор на $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, в който образецът се накисва за 10-15 min. След изсушаване и нагряване за 15 min при температура от 250 °C ацетатът деструктира до отделяне на елементарен Pd и газообразни продукти. Така обработените повърхности демонстрираха следните съществени предимства пред йонното паладиево активиране:

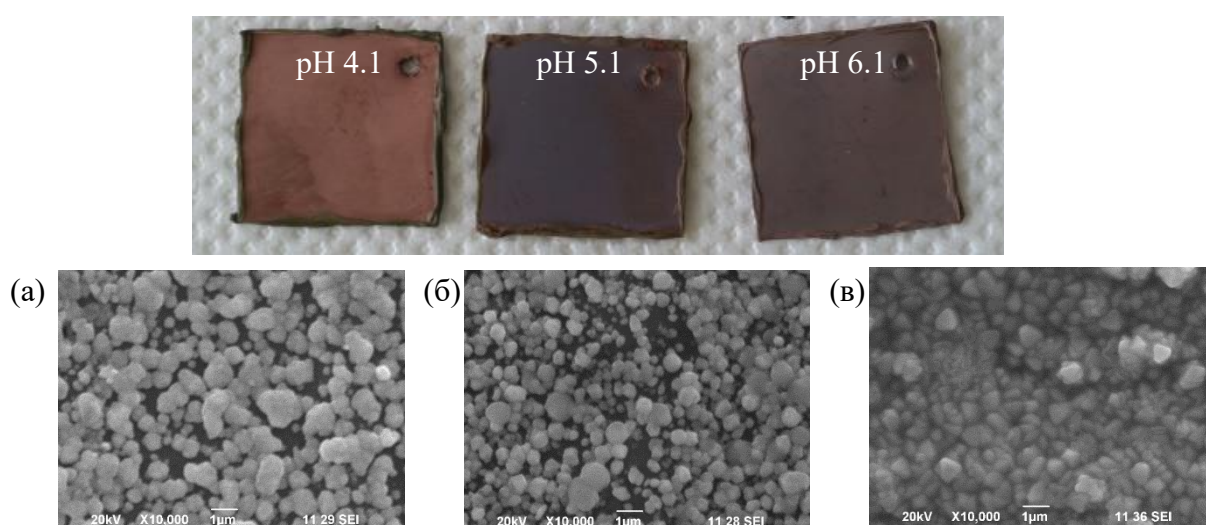
- върху така катализираните повърхности химичното отлагане е значително по-интензивно, особено през първите минути до покриване на изходните каталитични зародиши с отлагания метал. Това показва по-висока активност в сравнение с тези обработени по използваната до момента технология с йонно активиране.
- след термично активиране на повърхността, детайлите могат да престояват на въздух дълго време (над 2 месеца) преди да бъдат потопени във ваната за химично метализиране.

В резултат на изследванията на хипофосфитния електролит, начина на катализиране на повърхността и получените композитни слоеве ААО+Cu беше решено за получаване на композит с проводящ повърхностен слой да се използват подложки от анодиран в 1,0 M H_2SO_4 алуминий, термично активиран и химично метализиран в слабокисел меден електролит.

2.4. Композити ААО+Си получени чрез химично помедяване на ААО от хипофосфитен електролит

Тестовите бяха проведени при оптималния състав на хипофосфитния електролит (според *т. IV. 2.2*: 10 g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 1 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 30 g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 30 g/L H_3BO_3) и с рН от 4,1, 5,1 и 6,1. Продължителността на отлагане за всички рН е 30 минути, а в разтвора с рН 4,1 отделни проби бяха задържани за 60 и 90 минути. След химичното отлагане, пробите се промиват с дестилирана вода и се изсушават за анализ на химичните медни слоеве. До 24 часа след химичното металиране, медният слой беше удебелен електрохимично за 20 минути в сернокисел разтвор, съдържащ 80 g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при катодна плътност на тока от 2 A/dm².

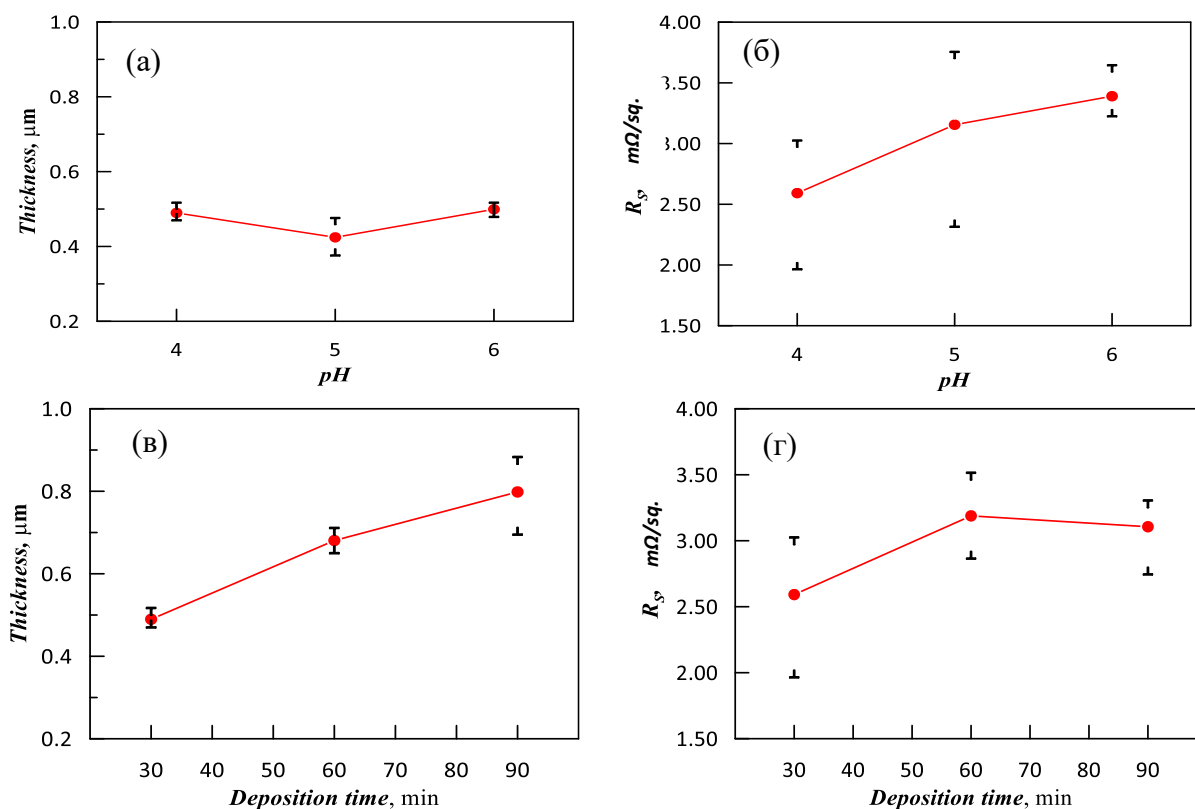
Върху вида и качеството на отложената мед силно влияние оказва рН (*фигура IV.25*). С увеличаване рН на разтвора, цветът на медния слой се променя от розово-червен (типичен за мед) до тъмнолилав.



Фигура IV.25. Образци и SEM снимки на анодиран в 1M H_2SO_4 алуминий след 30 min химично отлагане от меден хипофосфитен електролит с рН 4,1 (а); рН 5,1 (б); рН 6,1(в).

SEM наблюденията разкриха, че химично отложените медните слоеве имат дребнозърнеста структура (*Фигура IV.25*). Медта отложена при рН 6,1 показва най-плътна и финозърнеста структура. Голяма част от кристалите имат октаедрична форма, която е типична за Cu_2O . Този резултат е очакван, като се има предвид диаграмата на Pourbaix за системата мед-вода, съгласно която при стойности на рН между 4.7-6.5 редуцирането на мед (II) йони преминава през Cu_2O . Очевидно хипофосфитът използван като редуциращ агент не успява да редуцира изцяло двувалентната мед до метална мед. Този извод добре обяснява наблюдавания лилав оттенък на покритията с рН над 5. Добре известно е обаче, че Cu_2O има проводящи свойства, което го прави подходящ за следващо удебеляване чрез електроотлагане.

Дебелината на химично нанесените медни слоеве определена чрез XRF анализ и гравиметрично при трите рН са много близки. Вероятно поради малкия диаметър на нанопорите, формирани в сярна киселина, химичната мед се отлага приоритетно върху повърхността. Зависимостта на дебелината на отложения за 30 min слой от стойността на рН е представено на **фигура IV.27а**. Резултатите показват, че химично отложената мед е тънка и варира в тесен диапазон около 0,4-0,5 μm . Относително по-голямо отклонение от средната стойност е отчетена за рН 5,1. Тези резултати са в пълно съответствие с наблюденията на SEM и показват еднослойна подредба на медни кристали.



Фигура IV.27. Влияние на рН на разтвора за химично отлагане на мед върху: (а) дебелината на медните слоеве при време на отлагане 30 min; (б) листовото съпротивление на електрохимично удебелен за 20 min меден слой. Влияние на времето на престой в меден хипофосфитен разтвор с рН 4,1 върху: (в) дебелината на медните слоеве; (г) листовото съпротивление на електрохимично удебелен за 20 min меден слой.

Зърнестата структура на слоевете определя високото им електрическо съпротивление, което не позволява директно приложение в електрониката като проводящи слоеве или като контактни или монтажни площадки. Структурата и дебелината на химическия подслой не влияят значително върху проводимостта на целия метален слой, получен след 20 мин електрохимично отлагане (**Фигура IV.27.б**). Листовото съпротивление при рН 4,1 е оптималното за разтвор за отлагане на химична мед върху ААО. Този разтвор беше използван за по-дълъг престой в химичната вана за получаване на по-дебел слой химична мед и избягване на необходимостта от електрохимично удебеляване. Най-възпроизводими са стойностите при време на отлагане от 30 min (**фиг. IV.27в**). Увеличаването на време на отлагане в химичната вана

от 30 до 90 минути води до почти двойно увеличение на дебелината на слоевете отложената мед върху ААО (от 0,49 μm до 0,8 μm), но, листовото съпротивление на тези слоеве след допълнително удебеляване за 20 min не се променя съществено и показва тенденция към повишаване (**фиг. IV.27г**).

Добрата повърхностна морфология както и ниските стойности на листово съпротивление определят получените химично-галванични комплексни слоеве като подходящи за изграждане на проводящи слоеве, контактни или монтажни площадки върху анодиран алуминий.

2.5. Изводи

Резултатите от разработването на технология за химично помедяване на ААО от меден електролит с редутор NaH_2PO_2 могат да се обобщят в следните изводи:

- 1) Химичното отлагане на мед от електролит с редутор хипофосфит е реализуемо при добавяне на малко количество Ni^{2+} (1 g/L), чиято редуция поддържа автокаталитичния характер на процеса. Най-ниско съдържание на никел (около 3,1 wt.%) и на фосфор (0,14 wt.%) е регистрирано в слоеве, отложени от електролит с pH 9-9,5.
- 2) Най-висока скорост на отлагане е постигната при 10 g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 30 g/L NaH_2PO_2 при 70°C и pH9, като според електрохимичните изследвания тя е 0,91 mg/h.cm², гравиметрично върху ABS (катализиран с Pd) е определена на 0,52 mg/h.cm², като за 30 минути дебелината на слоя е 1,93 μm .
- 3) За отлагане на мед от хипофосфитен електролит върху ААО е необходимо pH < 6. При по-високи стойности на pH редуцията на медта е непълна и в отложения слой преобладава Cu_2O под форма на октаедрични кристали. Следователно ААО трябва да се разглежда като субстрат със силно влияние върху състава и морфологията на химично отложените слоеве от меден електролит с редутор NaH_2PO_2 .
- 4) ААО се катализира с паладий успешно както чрез йонно активиране, така и с термично разлагане на паладиева сол. Установено е, че морфологията на ААО оказва по-силно влияние върху структурата на отложените слоеве от хипофосфорист електролит, от колкото начина на паладиево активиране. При pH 4-6 дебелината на отложения слой е около 0,5 μm за 30 min, а листовото съпротивление на получените слоеве е в интервала 2,5-3,5 Ω/sq . Химичните слоеве позволяват електрохимично удебеляване.

3. Технология за химично помедяване на ААО от електролити с редутор фосфориста киселина

3.1. Сулфатно-фосфорист електролит

Нашите проучвания започнаха със сулфатен електролит за химично помедяване с редутор фосфориста киселина. Той е сравнително прост, като освен медната сол и редутора, включва натриев цитрат като комплексообразувател и борна киселина като буферизираща добавка. Същественото предимство на този електролит е възможността за отлагане на медни слоеве при неутрално pH в диапазона 5-8.

Концентрацията на медната сол беше варирана от 27 до 48 mM CuSO_4 . Химичното помедяване е извършено след паладиево активиране образците, а дебелината на получаваните медни покрития са определяни гравиметрично и с рентгенофлуоресцентен анализ. Данните са представени в **таблица IV.6**.

Таблица IV.6.

Влияние на концентрацията на Cu^{2+} върху дебелината на медните слоеве, отложени от сулфатно-фосфорист електролит с рН 6.5 при 60°C за 20 min.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, mM (g/L)	27 (6,7)	30 (7,6)	35 (8,6)	<u>40 (10)</u>	48 (12)
$h_{\text{grav.}}$, μm	0,573	0,597	0,689	0,687	0,691
h_{XRF} , μm	0,393	0,424	0,486	0,451	0,449

Вижда се, че в диапазона 27÷35 mM Cu^{2+} дебелината на медния слой нараства линейно и достига 0,486 μm (определена чрез XRF), която е най-високата достигната дебелина от тези електролити. Допълнителното увеличаване на концентрацията на Cu^{2+} до 48 mM не оказва съществено влияние върху кинетиката на химично отлагане.

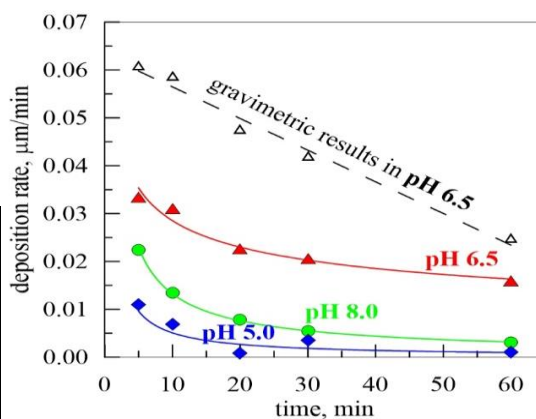
Наблюденията с оптичен микроскоп на така получени медни слоеве показаха, че при ниски концентрации на Cu^{2+} от 27 mM се наблюдават неравномерни покрития с непокрити участъци, докато при повишаване на концентрацията до 35 mM повърхността на ААО е равномерно покрита в рамките на същата продължителност на отлагане (20 min). Като оптимална концентрация за отлагане на химична мед върху ААО от сулфатно-фосфорист електролит с рН 6,5 и 60°C е приета концентрация от 40 mM Cu^{2+} , като скоростта на отлагане достига до 0,8 $\mu\text{m}/\text{h}$. Получава се равномерно запълване на цялата повърхност на субстрата от еднородни пирамидални кристали като порите на ААО са запълнени в цялата си дълбочина с химична мед.

Проследено е влиянието на рН на електролита върху дебелината на базирани на мед слоеве и върху скоростта на отлагане при рН 5, рН 6,5 и рН 8 с концентрация на Cu^{2+} от 40mM. Резултатите са обобщени съответно в **таблица IV.7** и на **фигура IV.29**. Максимална дебелина от 1 μm е получена в електролит с рН 6,5 след 60 min отлагане. По този начин, рН 6,5 е определено като оптимално. Може да се отбележи, че дебелината на базираните на мед слоеве нараства бързо през първите минути на отлагането, след което скоростта силно намалява. Гравиметрично определената дебелината h_{grav} на отложените слоеве при рН 6,5 е изчислена, като се отчита само наличието на меден (I) оксид.

Таблица IV.7.

Дебелината на медни слоеве, отложени от сулфатно-фосфорист електролит с 40 mM Cu²⁺ при различни pH и време на отлагане, 60°C

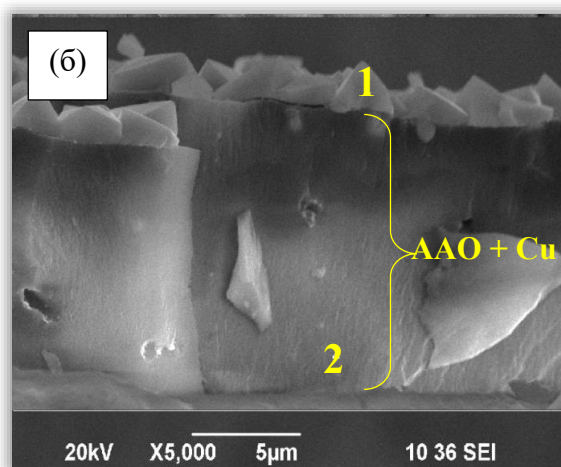
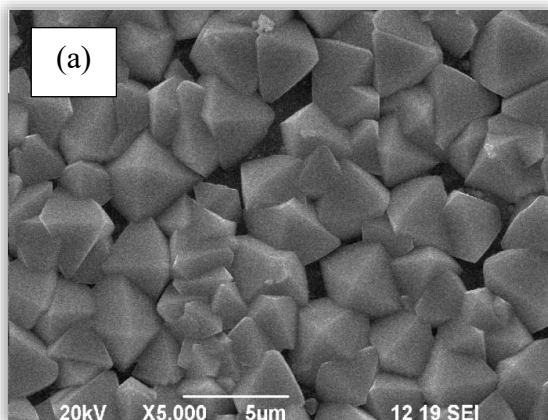
време, min		5	10	20	30	60
pH 5,0	h_{XRF} , μm	0,055	0,069	0,154	0,105	0,067
	h_{grav} , μm	0,303	0,585	0,687	1,250	1,476
pH 6,5	h_{XRF} , μm	0,167	0,310	0,451	0,619	0,955
	h_{XRF} , μm	0,112	0,134	0,157	0,165	0,186



Фигура IV.29. Изменение на скоростта на отлагане на медния слой с продължителността на отлагането на химична мед от сулфатно-фосфорист електролит с 40 mM Cu²⁺ при 60°C.

Анализирайки оптичните снимки на химично отложени слоеве след 5, 10, 30 и 60 минути, може да се заключи, че отлагането на базата на химична мед при pH 6,5 се осъществява на два етапа - първият етап е образуването на медни ядра около Pd центрове и на втори етап следва тяхното нарастване, след като каталитичната повърхност е напълно покрита в медни съединения.

Чрез сканираща електронна микроскопия е наблюдавана морфологията на повърхността и напречното сечение на ААО след химично отлагане в продължение на 30 min от електролит с 40 mM Cu²⁺ и pH 6,5 (фиг. IV.31). От **фигура IV.31a** се вижда, че



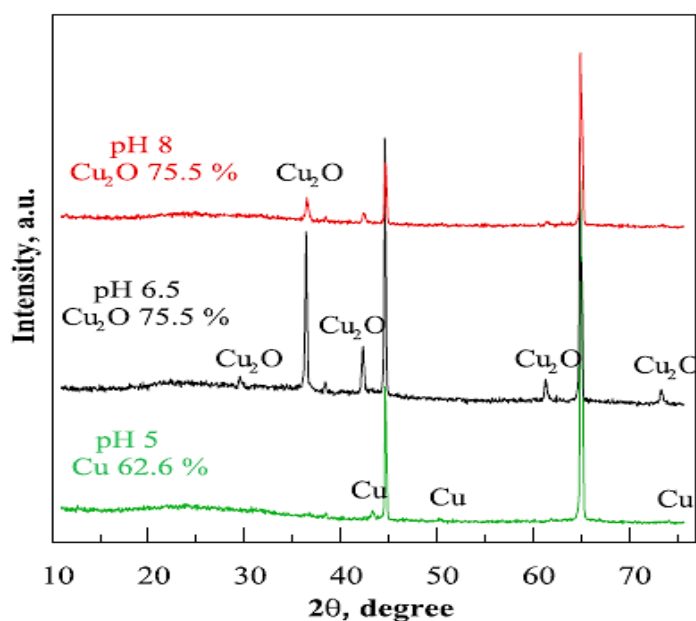
Фигура IV.31. SEM изображения на химично отложен меден (I) оксид върху ААО за 30 min при pH 6,5: (а) изглед на повърхността; (б) напречно сечение.

отложеният слой се състои от плътно разположени кристали с пирамидална структура и размери около 2÷4 μm, покриващи изцяло повърхността на ААО. Равномерността на

размерите на кристалите, получени след химично отлагане, потвърждава изказаните по-горе заключения за двуетапен механизъм на нарастване на слоя.

Данните от EDX, получени в две точки на напречното сечение на композитния слой, показват, че медта прониква в ААО слой до дъното на порите. Резултатите от елементния състав, измерен с EDX през цялата дълбочина на порите от 12 μm показват, че пренебрежимо малки количества фосфор (0,15 wt.%) бяха регистрирани само при едно от измерванията на EDX, което предполага по-скоро повърхностна адсорбция на редуциращия агент (H_3PO_3), от колкото на химически свързан Р в медния слой по време на неговото отлагане.

Фигура IV.32 показва XRD дифрактограми на химично отложени слоеве от сулфатно-фосфористия електролит при pH 5; pH 6,5 и pH 8. Металната мед се регистрира само при pH 5, както слаби характерни дифракционни пикове могат да се забележат при



Фигура IV.32. XRD дифрактограми на химично отложени слоеве върху аноден алуминиев оксид от сулфатно-фосфористи електролити с pH 5,0, 6,5 и 8,0.

2θ $43,3^\circ$, $50,3^\circ$ и $74,2^\circ$. При по-високо pH 6,5 и pH 8,0 се наблюдават нови пикове на дифракция при 2θ $29,6^\circ$, $36,6^\circ$, $42,3^\circ$, $61,3^\circ$ и $73,5^\circ$, които предполагат образуване на Cu_2O . Най-висока интензивност на Cu_2O пиковете се забелязва при pH 6,5, което предполага също най-висока кристалност при това състояние. Поради тази причина гравиметрично изчислената дебелина h_{grav} на мед-базираните химични слоеве от сулфатно-фосфорист електролит с pH 6,5 е изчислена, като се отчита само наличието на Cu_2O (**табл. IV.6** и **табл. IV.7**).

В заключение на изследванията на сулфатно-фосфористия меден електролит бе установено, че оптималните условия за отлагане върху ААО са концентрация от 40 mM Cu^{2+} , pH 6,5 и температура 60°C като скоростта на отлагане достига до 0,8 μm за половин час. В резултат на обработката цялата повърхност е равномерно покрита с еднородни пирамидални кристалити като порите на ААО са запълнени в цялата си дълбочина с химична мед.

3.2. Ацетатно-фосфорист електролит

На базата на изследвания и описан в т. IV.3.1 сулфатно-фосфорист електролит беше разработен нов електролит за химично помедяване, в който като източник на Cu^{2+} вместо CuSO_4 беше използвана ацетатната сол $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Друга причина за избраната

медна сол е, че ацетатните аниони също оказват комплексообразуващо и стабилизиращо действие.

За определяне при какви условия може да се очаква най-висока скорост на химично отлагане бяха проведени серия електрохимични тестове по процедурата описана по-подробно в *т. IV.2.1.* за оптимизиране състава и условията на работа. Изследванията бяха направени при вариране концентрацията на медни йони от 30 до 80 mM (от 6 до 16 g/L) и на фосфориста киселина от 0,05 до 0.5 M, на pH на разтворите от 3 до 9 и на работната температура: 25, 30, 50 и 70 °C.

В *таблица IV.9* са представени определените от диаграмите на Еванс стойности на тока и потенциала на отлагане, както и изчислената от тях скорост на отлагане от електролити с вариране на концентрацията на Cu^{2+} от 30 до 80 mM и температура 30 и 50 °C.

Таблица IV.9.

Потенциал, плътност на тока и скорост на отлагане на мед от ацетатно-фосфористи електролити с концентрация на редутора 0,2 mol/L при 30 и 50 °C, pH 5.

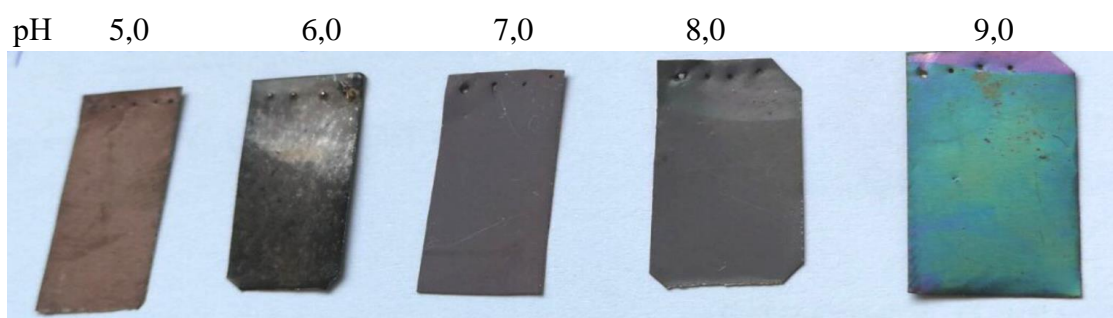
T, °C	Концентрация на Cu^{2+} , mol/L	0,03	0,04	0,05	0,06	0,08
30	Потенциал на отлагане, V	-0,042	-0,043	-0,048	-0,044	-0,038
	Плътност на тока, mA/cm ²	0,54	0,59	1,12	1,30	1,31
	Скорост на отлагане, mg/h.cm ²	0.64	0.70	1.33	1.54	1.56
50	Потенциал на отлагане, V	-0.055	-0,056	-0,059	-0,054	-0.047
	Плътност на тока, mA/cm ²	0,61	0,71	1,85	2,12	2,30
	Скорост на отлагане, mg/h.cm ²	0.72	0.84	2.19	2.51	2.73

От получените зависимости на плътността на тока на отлагане от концентрацията на Cu^{2+} при различни стойности на pH, различни концентрации на фосфористата киселина и температури 30 °C и 50 °C избрахме нашата последваща работа да продължи при концентрация на редутора 0.2 mol/L фосфориста киселина. С тази концентрация на редутора направихме по-задълбочено изследване на скоростта на отлагане при различна концентрация на медни йони (Cu^{2+} от 30 до 80 mM), pH (3-9) и температура (30 и 50 °C). Най-голяма скорост на химично отлагане има при pH 5 и 3. В неутрална и слабо алкална среда скоростта на отлагане при този електролит е значително по-ниска. Според електрохимичните тестове оптималните условия за максимална скорост на отлагане се постигат при 50 mM Cu^{2+} и 50 °C.

3.2.2. Отлагане от ацетатно-фосфорист електролит върху ААО

Кинетиката на отлагане от меден ацетатен електролит с редутор фосфориста киселина върху нанопорести ААО при стойности на рН от 5 до 9 е определена гравиметрично чрез измерване промяната на масите на образците. Електролитът е същия, при който се постигна максимална скорост на отлагане - концентрация на медни йони от 40 mM, на редутора - 0,2 M H_3PO_3 , температура 50 °C, а времето за отлагане е варирано от 5 до 60 min. Снимки на образците след 30 min престой в електролита са представени на **фигура IV.36**.

Резултатите от гравиметричните тестове показват, че при рН 5 и 6 масата на образците се променя незначително до 20 min престой в електролита. При по-продължителен престой не е регистрирана промяна или дори тя е с отрицателен знак. Въпреки тези данни повърхността на образците след 30 min престой имат видимо отлагане, като слоя от банята с рН 5 има типичен за медта розов цвят, докато този от



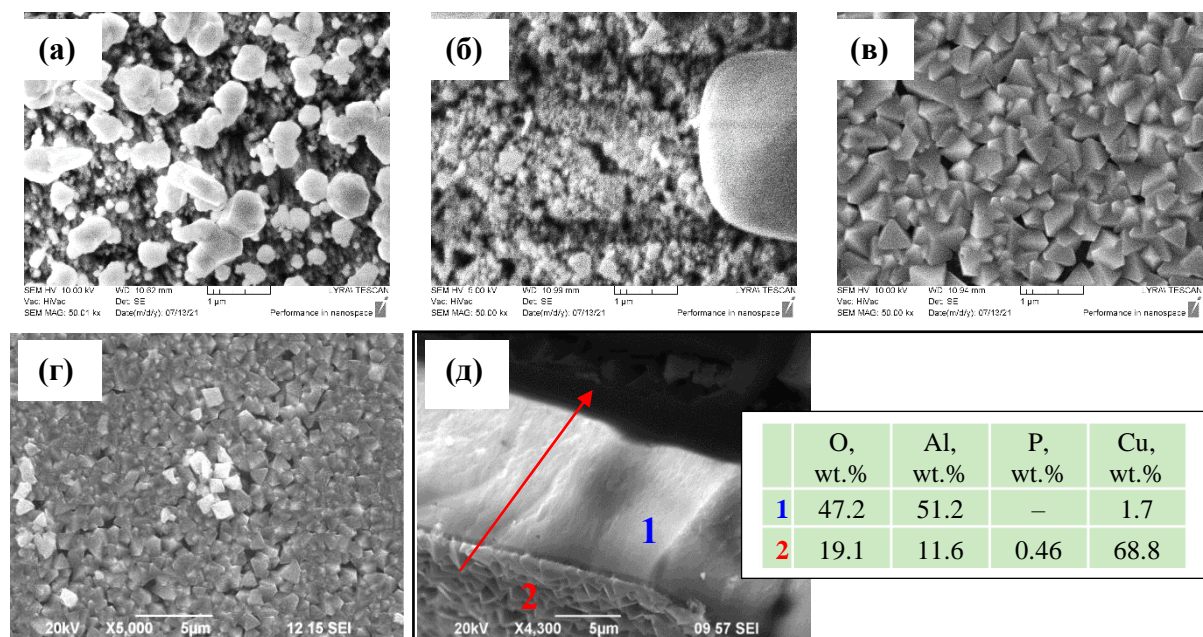
Фигура IV.36. Външен вид на образци от анодиран ААО след 30 min престой в ацетатно-фосфорист електролит с рН от 5 до 9.

електролит с рН 6 е тъмно кафяв, рехав и с нарушена адхезия. Следователно може да се заключи, че ААО има понижена химична устойчивост в кисели ацетатни разтвори и по-продължителния престой в тях води до разрушаването му. Отлаганията от разтвори с високо рН изглеждат тънки, но плътни и с характерния за Cu_2O цвят (синьо-лилав), установен при сулфатно-фосфористия електролит. При тези стойности на рН масата на отлаганията нараства приблизително пропорционално с времето.

Чрез SEM наблюдения е изследвана морфологията на повърхността след 5, 10 и 30 min престой в електролит с различно рН. Най-неравномерно отлагане се наблюдава от електролита с рН 6. И след престой от 30 минути в електролит с това рН размерът на медните зърна нараства незначително до около 5 μm без да образуват плътен слой. Отново се наблюдава силна атака на ААО до получаване на рехавата структура (**фиг. IV.38б**). Вероятно химичната атака на анодния оксид възпрепятства отлагане на равномерни медни слоеве.

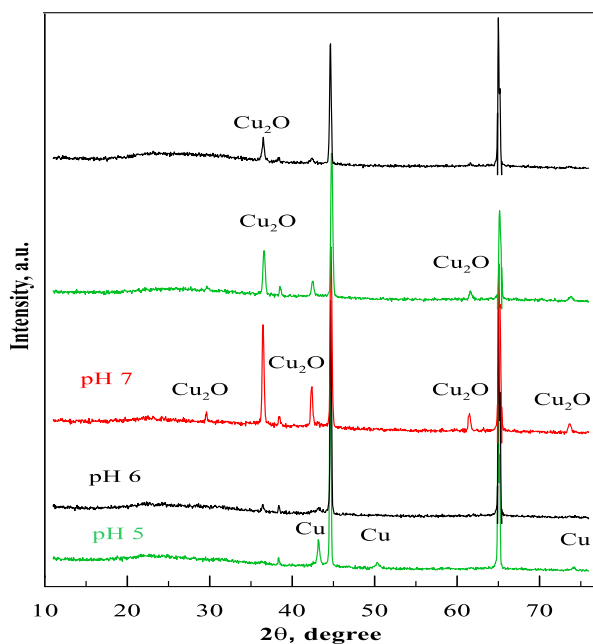
Повишаването на рН до 7 стимулира отлагане на октаедрични кристали, които до 15-та минута успяват плътно да покрият повърхността и за следващите 15 минути кристалите нарастват двойно до около 3 μm и се уплътняват до равномерен слой върху повърхността. Този слой изглежда най-равномерен, плътен и дебел. Отлаганията при високите рН 8 и 9 имат аналогична структура на слоя при рН7 (**фиг. IV.38в, г**), но са с по-ситни зърна (около 1-2 μm), а продължителността на престой в електролита води до уплътняване и сливане на кристалите, но не и до нарастването им.

Тъй като едно от потенциалните приложения на разработваните слоеви структури е за електрониката, в които ААО трябва да запази изолационните си свойства, беше важно да изследваме дълбочината на проникване на медта в оксида. EDX анализ в две точки (**фиг. IV.38д**), както и сканиране по линия (червена стрелка на **фиг. IV.38д**) през напречното сечение на композитния слой показват, че медта прониква до около 2-4 μm в нанопорите на ААО.



Фигура IV.38. SEM изображения на повърхност на ААО след отлагане за 30 min от ацетатно-фосфорист електролит с 40 mM Cu^{2+} при pH 5 (а), pH 6 (б), pH 8 (в) и pH 9 (г) и напречно сечение на ААО+Cu от електролит с pH 7 (д).

Изясняването на влиянието на pH върху състава и структурата на медните отлагания от ацетатно-фосфорист електролит е извършено чрез XRD. Получените дифрактограми са представени на **фигура IV.40**, а определеният на тяхна база химичен състав на слоевете е представен в **таблица IV.11**.



Фигура IV.40. XRD анализ на слоеве на основата на химична мед, отложени от ацетатно-фосфорист електролит върху аноден алуминиев оксид при pH от 5,0 до 9,0.

Таблица IV.11.

XRD анализ на слоеве, отложени от меден ацетатно-фосфорист електролит при различно pH.

Образец	Формула	%
pH 5	Cu ₂ O	53.4
	Cu	29.3
	Al	17.3
pH 6	Cu ₂ O	53.5
	Cu	29.1
	Al	17.4
pH 7	Cu ₂ O	75.5
	Al	24.5
pH 8	Cu ₂ O	75.3
	Al	24.7
pH 9	Cu ₂ O	75.5
	Al	24.5

Мед в метално състояние е регистрирана само при pH 5 и 6, както се вижда от характерните дифракционни пикове при 2θ 43,3°, 50,3° и 74,2°. Пиковите са много слаби и показват кубични медни кристали в различни кристалографски ориентации (JCPDS: 4-0836).

При по-високите стойности на pH от 7 до 9 се наблюдават нови пикове на дифракция при 2θ 29,6°, 36,6°, 42,3°, 61,3° и 73,5°, които предполагат образуването на Cu₂O.

3.3. Изводи

От резултатите, получени при разработването на електролити за химично помедяване с редутор фосфориста киселина могат да се оформят следните по-важни изводи:

- 1) При използване на CuSO₄ като източник на Cu²⁺ йони като оптимален състав на електролита за химично помедяване е определен 40 mM (или 10 g/L) CuSO₄·5H₂O, pH 6,5 и 60÷70°C. При тези условия за 30 min се отлага слой с дебелина около 0,8÷1 μm. Скоростта на отлагане намалява с времето, като най-висока е в първите 10 минути (около 30 nm/min), когато процесът е съсредоточен върху Pd-каталитични зародиши.
- 2) В ацетатно-фосфористи електролити оптималните условия за отлагане са 50 mM Cu²⁺, 0,2 M H₃PO₃, 50°C и pH 7-8. В по-кисели електролити ААО е с понижена химична устойчивост и по-продължителната експозиция от 20 минути води до частично разрушаване на оксидния слой до влакнеста структура.
- 3) От медни електролити с редутор фосфориста киселина метална мед се отлага при pH ≤ 5. При pH ≥ 6,5 слоеве са изцяло съставени от добре оформени и равномерни по размер октаедрични кристали Cu₂O, които биха могли да намерят приложение в различни сензорни и биоактивни слоеве.

4. Химично отлагане на мед върху ААО след фотокаталитично активиране

4.1. Модифициране на аноден алуминиев оксид с TiO_2

Повърхностното функционализиране беше реализирано върху ААО, формиран при 140V в 5% H_3PO_4 до дебелина от 4 μm . Процесът на обработка води до слабо нарастване на средния диаметър на порите на ААО до 100-120 nm. Присъствието на титан върху повърхността на TiO_2/AAO беше открито при EDX анализа с до 1 ат.% съдържание на Ti. Следователно може да се заключи, че функционализирането с TiO_2 е успешно, като същевременно се запазват основните характеристики на първоначалната морфология на ААО. EDX измерванията по линията по дължина на напречното сечение на TiO_2/AAO показват откриваем Ti-K сигнал до 3 μm дълбочина по порите на ААО.

Хипотезата, че функционализацията с TiO_2 може да подобри химичната стабилност на ААО, беше тествана в серия от експерименти за измерване на скоростите на разтваряне на ААО и TiO_2/AAO в разтвор за химично помедяване с редутор формалдехид и рН 12,8, но без добавка на медна сол, за да се избегне контактното отлагане на мед и изкривяване на тегловните резултати. Тестовите с продължителност 60 min показват, че модифицирания оксиден слой TiO_2/AAO показва с 48% по-ниска степен на разтваряне от тази на ААО при рН 12,8, което позволява тяхното химично помедяване в алкална баня с редутор HCHO и комплексообразувател EDTA.

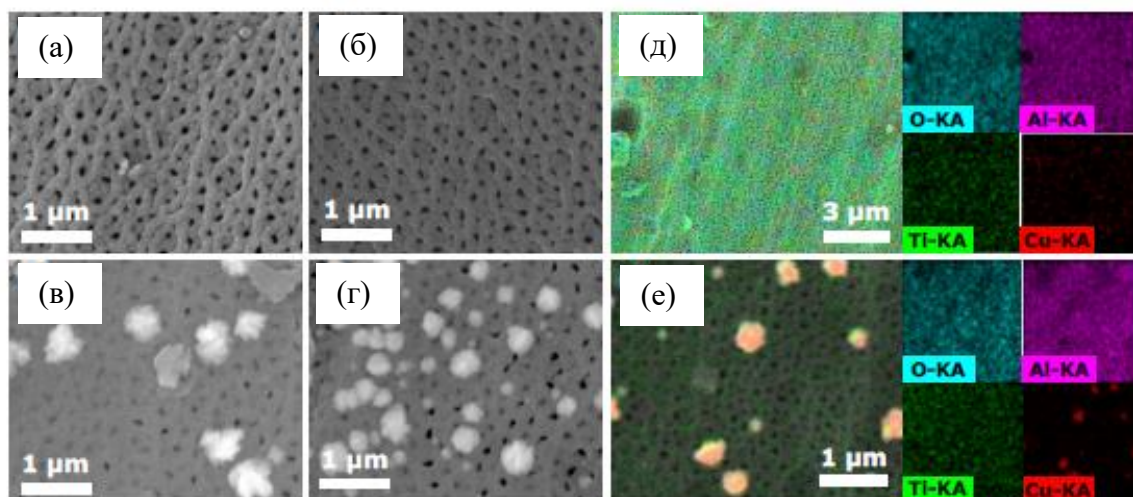
4.2. Фотоотлагане на мед върху TiO_2/AAO

Химичното отлагане на мед се извършва в два етапа – първоначално фотоотлагане на меден зародишен слой при ултравиолетово осветяване. Процесът се реализира благодарение на фотокаталитичната активност на слоя TiO_2 . Засветяване през фотошаблон с различен десен е постигнато селективно катализиране на TiO_2/AAO повърхност. На втори етап върху тези участъци израства меден слой при химично отлагане от електролит с редутор формалдехид (45 mL/L HCHO), 36 g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 96 g/L EDTA, 114 mg/L $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 2 mL/L концентрирана HCl . рН на банята за посяване се коригира до рН 12,8 с 10M NaOH . Електролитът се използва директно за UV-активирано отлагане и се разрежда в съотношение 1: 1 с дестилирана вода за последващото химично отлагане.

Технологията позволява замяната на фотолитографски процеси и катализатор от благороден метал, да се постигне пространствено селективно повърхностно активиране на TiO_2/AAO чрез фотокаталитична редукция на $\text{Cu}[\text{EDTA}]$ -комплекс при UV LED осветяване през фотомаска, при различна UV доза (от 1,25 до 20 J/cm^2). Първите резултати бяха постигнати чрез промяна на продължителността на UV експозиция (1 и 5 min) и последващо химично отлагане за удебеляване без осветяване с продължителност 10, 20 и 30 min. Влиянието на UV дозата при фотоотлагането върху скоростта на химичното отлагане на Cu беше оценено чрез серия от експерименти, при които TiO_2/AAO субстрати са активирани при D^{UV} диапазон 1,25 – 20 J/cm^2 . SEM изображения на фотокаталитично активирани субстрати са представени на **фигура IV.43**. По-продължителното UV излагане води до появата на частици с неправилна форма и с

размер в диапазона от стотици нанометри, ясно видими в SEM изображения за $D^{UV} = 15$ J/cm² и 20 J/cm², показани съответно на **фигура IV.43в** и **фигура IV.43г**.

EDX карти на повърхността на TiO₂/AAO, експонирана при D^{UV} от 1,25 J/cm² и 15 J/cm² са показани на **фигура IV.43** (д, е). В случай на по-ниска доза, въпреки че образуването на наночастици не се наблюдава на SEM изображенията (**фиг. IV.43а, б**), известно съдържание на Cu на повърхността се открива чрез EDX, което предполага, че в началните етапи на UV облъчване вероятно се отлагат редуцирани частици като по-малки кълъстери. В последния случай при 15 J/cm², EDX потвърждава, че частиците имат



Фигура IV.43. Ляв панел: SEM изображения на повърхността на TiO₂/AAO след фотоотлагане на Cu[EDTA] при UV доза от 1,25 J/cm² (а), 7,5 J/cm² (б), 15 J/cm² (в), 20 (г). Десен панел: EDX картографиращи изображения на пробите, изложени на 1,25 J/cm² (д) и 15 J/cm² (е) с вмъквания, съответстващи на пространственото разпределение на O, Al, Ti и Cu върху повърхността.

високо съдържание на Cu, както се вижда на **фигура IV.43е**. Повърхностните EDX точкови измервания, направени в зони, чисти от Cu-частици, разкриват, че съдържанието на Cu се увеличава от 0,23 до 0,60 at. %, пропорционално на D^{UV} .

Следователно може да се предположи, че по време на ранните етапи на фотоотлагане продукти на редукцията на Cu²⁺-йони се отлагат в участъци от повърхността на TiO₂/AAO, характеризиращи се с най-висока редукционна активност до формиране на по-малки кълъстери. При насищане на наличните редукционни места и поради образуването на хетеропреходи, тези кълъстери могат да уловят e⁻, поради тяхната кокаталитична активност, като по този начин насърчават техния растеж чрез засилено редуциране на Cu²⁺.

4.3. Химично отлагане на мед върху TiO₂/AAO

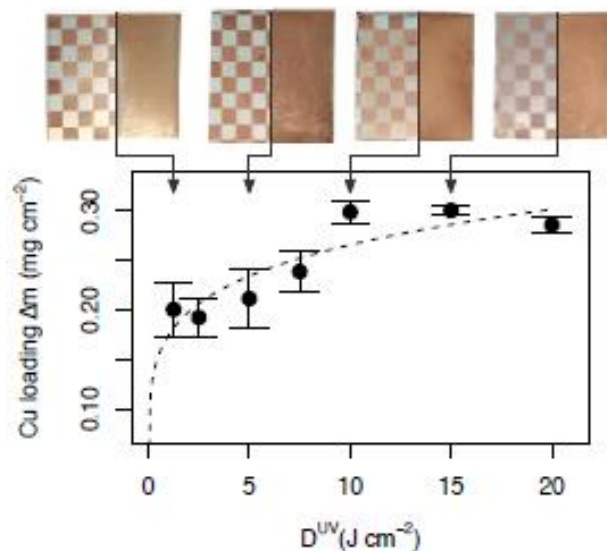
Количеството Δm на отложената химична мед Cu, определено гравиметрично и нормализирано към осветената на първия етап площ е представена на **фигура IV.44** като функция от D^{UV} . Забелязва се, че Δm е пропорционално на фотоотлагането доза до 10 J/cm². При допълнително увеличаване на дозата на UV при експозиция, Δm става независимо от D^{UV} . Това е в съответствие с резултати от SEM наблюденията и EDX анализа на фотоотложените медни каталитични зародиш. При D^{UV} от 15 J/cm² и 20 J/cm² се

наблюдава образуване на частици върху повърхността на TiO₂/AAO, което предизвиква промяна в режима на химичното отлагане (**фиг. IV.43в, г**).

Връзката между Δm и D^{UV} се управлява от множество фактори. Опростен опит за количествено определяне на зависимостта е направен въз основа на уравнението:

$$\Delta m = \alpha \times (D^{UV})^\beta$$

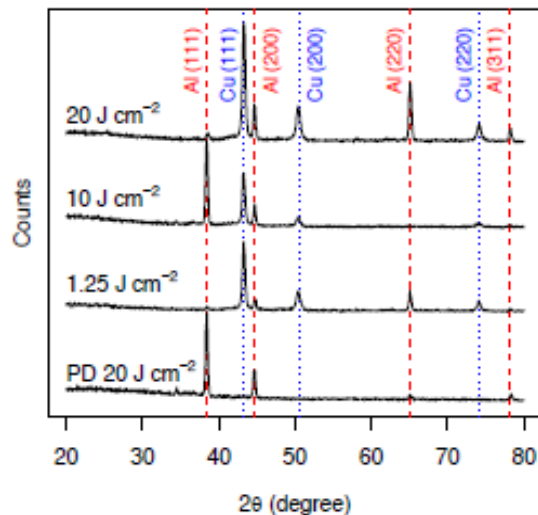
В уравнението α е константа на пропорционалност, докато β може да бъде интерпретирана като скорост на отлагане на Cu в реда на реакцията от D^{UV} . Апроксимацията по това уравнение е показана като пунктирна линия на **фигура IV.44**, от където е установено, че в настоящия случай $\beta = 0,19$. По този начин, се стига до извода,



Фигура IV.43. Промяна на масата на пробата (Δm) след химично отлагане на Cu, като функция от дозата на UV експозиция (D^{UV}) по време на фотоотлагането. Фотографските изображения над зависимостта представят типични проби, съответстващи на посочената точка от данни в изглед експозиция през фотомаска и пълна експозиция на задната страна.

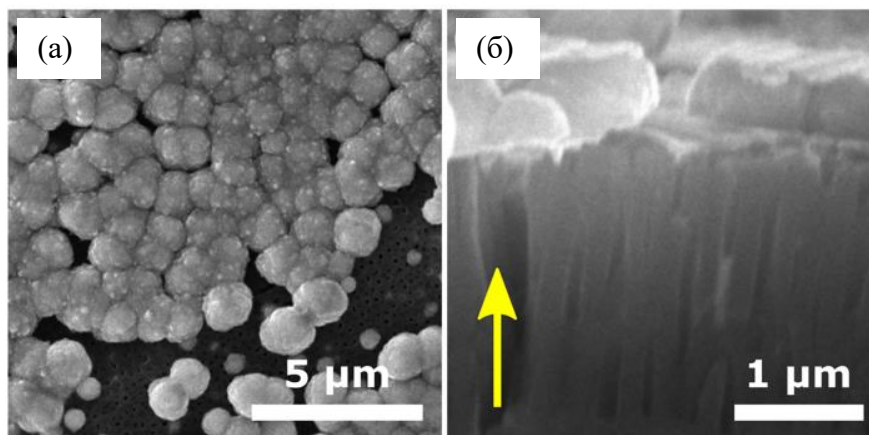
че получената химична Cu има слаба зависимост от фотоотлагането D^{UV} .

Степента на редукция на Cu²⁺ при химично отлагане е определена чрез XRD анализ на активирани с фотоотлагане TiO₂/AAO субстрати с химичен слой (**фиг. IV.45**). За фотофиксираната мед не са регистрирани кристални медни фази, откриваеми в XRD, дори при най-високи D^{UV} (PD 20 J/cm²). След химичното отлагане се появяват дифракционни пикове, съответстващи на метална мед. Средният размер на Cu кристалити е определен по метода на Шерер и стойностите, осреднени за три проби. Беше установено, че медните кристалити са около 16,8±2 nm, 15,9±2 nm и 16,3±1 nm съответно за D^{UV} от 1,25 J/cm², 10 J/cm² и 20 J/cm². Следователно размерът на кристалитите не зависят от D^{UV} . Това наблюдението не е изненадващо, тъй като кристалността на химичния меден слой обикновено не се влияе от процедурата на активиране.



Фигура IV.45. XRD дифрактограми за TiO_2/AAO , активиран при D^{uv} 1,25, 10 и 20 J/cm^2 . PD 20 J/cm^2 е референтна XRD преди третиране в разтвора за химична мед.

На **фигура IV.46** са представени SEM изображения на повърхностната морфология и напречно сечение изглед на слоя химична мед, отложена върху TiO_2/AAO , активиран при 20 J/cm^2 . Този образец е представителен за останалата част от проби. Химичният меден слой е съставен от плоски зърна от порядъка на $1\text{-}2 \mu\text{m}$ в диаметър (**фиг. IV.46a**) и около $0,5 \mu\text{m}$ височина (**фиг. IV.46b**). При големи увеличения се наблюдават както зони с плътно разположени медни кристали, така и области с по-големи разстояние между зародишите и неравномерно покритие. Счита се, че такъв кристален растеж е причинени от неравномерно активиране и/или нестабилност на химичната медна вана.



Фигура IV.46. SEM изображения на химично отложен меден слой, образуван върху TiO_2/AAO субстрат активиран при 20 J/cm^2 . Изглед отгоре (a) и напречен разрез (b). Жълтата стрелка показва посока към повърхността.

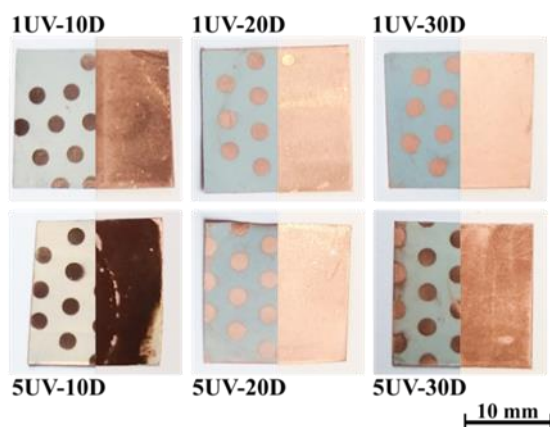
4.4. Приложения на структурата $\text{Cu}/\text{TiO}_2/\text{AAO}$ в електрониката

Разработената технология за фотохимично фиксиране на мед върху модифициран с TiO_2 AAO демонстрира добра възможност за селективно отлагане на медни слоеве чрез използване на фотошаблон, но без фотолитографски процеса. Това показва голям потенциал за използването ѝ като част от технологии за производство на

електроника и в частен случай на метални печатни платки. Все пак за изясняване на реалната приложимост на отложените химично медни слоеве е необходимо тяхното охарактеризиране по отношение на проводимост и спояемост с конвенционални припои.

4.4.1. Листово съпротивление на слоестата структура Cu/TiO₂/AAO

Снимки на образци, изготвени за тестове са представени на **фигура IV.47**, за които фотофиксирането е извършено за 1 или 5 min (означено с число пред UV), а химичното отлагане на тъмно съответно за 10, 20 или 30 min (означено с число пред D в името на пробата). Резултатите от измерванията на листовото съпротивление (R_s) в най-малко 5 точки от всеки образец, както и дебелината на отложените медни слоеве за всички проби са изброени в **таблица IV.12**.



Фигура IV.47. Фотографски изображения на проби, оформени чрез фотомаска за тестове за запояване (вляво) и напълно покрита зона за измерване на R_s (вдясно).

Таблица IV.12.

Дебелина и листово съпротивление на химични медни слоеве, отложени от електролит с редутор формалдехид.

Меден слой	дебелина, nm	R_s , Ω/sq
1UV-10D	23.4	$>10^6$
1UV-20D	33.4	0.4932
1UV-30D	64.3	0.0517
5UV-10D	(15.9)	$>10^6$
5UV-20D	54.4	0.0653
5UV-30D	(34.1)	$< 10^{-3}$

И върху двете проби с 10 min химично отлагане не е измерена електрическа проводимост, независимо от характерното за мед оцветяване на повърхността (**фигура IV.47**, 1UV-10D). Този резултат показва, че медният слой не е достатъчно плътен, за да осигури електрически контакт между медните зърна. Увеличаването на продължителността на етапа на химично отлагане доведе до значително намаляване на листовото съпротивление и за проби 1UV-30D и 5UV-20D то е $<0,1\Omega/\text{sq}$. Тези стойности показват възможност за практически приложения. Ефектите от продължителността на излагане на ултравиолетови лъчи са трудни за оценка, тъй като по време на тази стъпка има едновременно образуване на Cu-семена и автокаталитично отлагане на мед. Във всички случаи е обещаващо, че дори време на излагане на UV лъчи само за 1 минута ($<1\text{Ws}/\text{cm}^2$) е достатъчно за образуване на проводящ слой.

Ако приемем, че отложената мед е монолитна, нейната дебелина може да бъде получена от R_s , което за проба 1UV-20D е заместено в уравнение:

$$h = \frac{\rho}{R_s} = \frac{1.68 \times 10^{-8}}{0.493} = 34 \text{ nm},$$

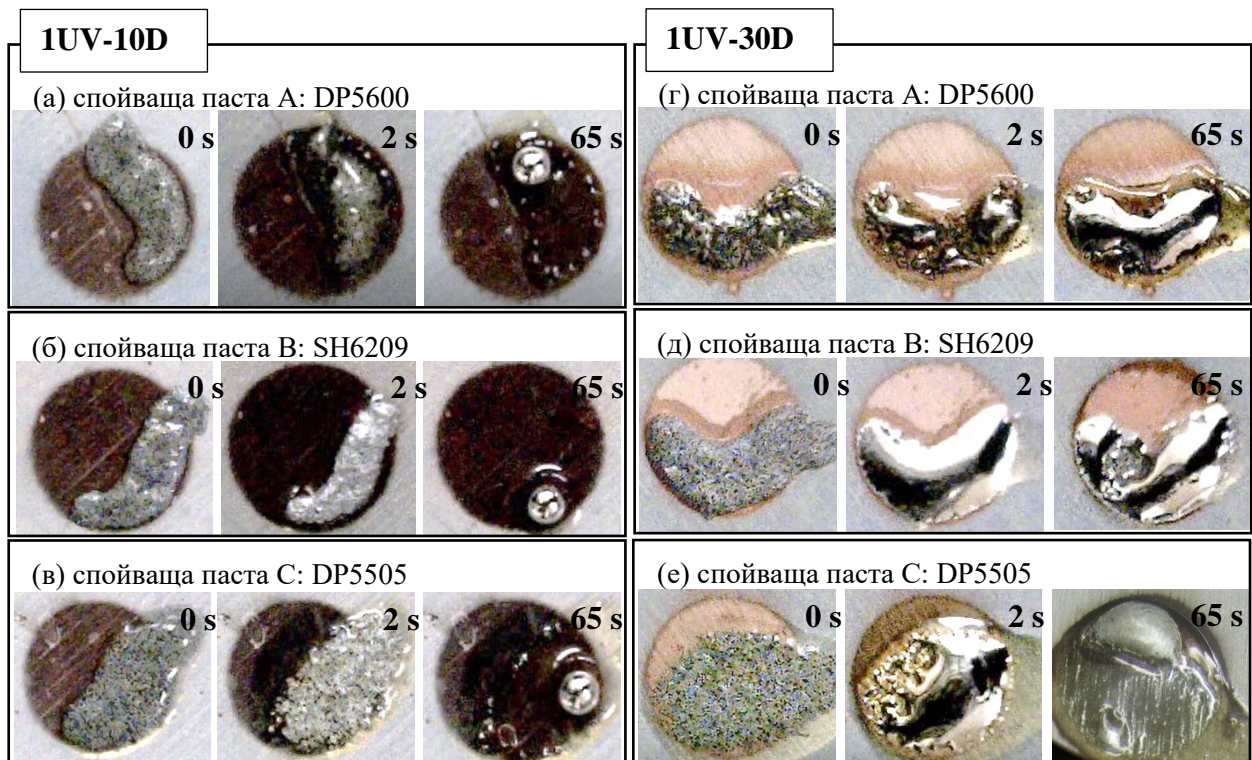
където ρ е специфичното електрическо съпротивление за плътна мед ($1,68 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$) и R_s е измереното листово съпротивление (**табл. IV.12**). Така определената дебелина на медния слой е в добро съответствие с гравиметрично определената. За проби с по-голяма продължителност на химично отлагане има разлика от порядък на величина

между двете стойности, което може да е резултат от частично разтваряне на ААО субстрата в алкалния разтвор с рН 12,8.

4.4.2. Спояемост на медния слой, отложен химично върху TiO_2 /ААО

Способността за запояване на химичните медни слоеве беше изследвана чрез наблюдение на поведението им при омокряне с три вида пасти за запояване: (А) ниско топяща се на основата на бисмут; (В) на основата на олово; и (С) без олово. Тестовите бяха проведени чрез нанасяне на малко количество паста за запояване близо до ръба на съответната медна площадка, частично покриваща и откритата ААО повърхност и нагряването ѝ над точката на топене на спойката. Снимки на медните площадки след стапяне на припоите са представени на **фигура IV.48**. Всички тестови образци демонстрират задоволително първоначално омокряне на повърхността на химичната мед.

Друг важен параметър, получен от тестовите за запояване, е тяхната стабилност в разтопена спойка, тъй като за всички проби дебелината на медния слой е значително под 1 μm . Устойчивостта при запояване беше оценена чрез времето, необходимо за разтваряне на медния слой. В случая на проби 1UV-10D (**фигура IV.48а-в**) и 5UV-10D, които имат най-малко количество, разтопената спойка напълно разтваря медния слой в рамките на 2-3 s. Той се свива в немокреща капчица върху откритата ААО повърхност. Тъмният цвят, който се вижда под разтворената подложка за запояване (при 65 s), вероятно се дължи на медта, вградена в порестата структура на ААО. За проба 1UV-20D се наблюдава подобно поведение, но времето за пълно разтваряне на медния слой и достигане на състояние на неомокряне се увеличава до 60 s; 25s; и 9 s за спойки А, В и С, съответно. Това се дължи на по-дебелия меден слой, получен при 20 min химично отлагане. Също така е показателно, че нискотопимите спояващи пасти на основата на бисмут са най-подходящи за запояване върху тънки слоеве без електролитна мед. И трите пасти за запояване показаха добри омокрящи способности в случая на проба 1UV-30D (**фигура IV.48г-е**), където времето на химично отлагане количеството на медта е най-високо и дебелина на медта. В този случай се оказа, че медният слой е стабилен в оловно (тип В) и без олово (тип С) за най-малко 40 s, което е достатъчно за запояване.



Фигура IV.48. Поведение на спойващи пасты DP5600 (а, г); SH6209 (б, д); DP5505 (в, е), върху медни слоеве върху TiO₂/AAO получени при 1 min време на UV облъчване и химично отлагане за 10 min (а, б, в) и за 30 min (г, д, е).

4.5. Изводи

1) Обработката в титанов зол на AAO до формиране на тънък фотокаталитичен слой от TiO₂ повишава значително химичната устойчивост на оксида в силно алкални електролити. Този слой позволява химично отлагане на мед от конвенционални електролити с редуктор формалдехид и рН 12,8.

2) Фотокаталитичните свойства на TiO₂ позволяват фотофиксиране на Си в области от повърхността, облъчени с UV-светлина. Така формираните медни зародиши действат като активни центрове за катализиране на реакцията на химично помедяване от формалдехиден електролит. Като оптимални условия за фотофиксиране са избрани дози от 10-15 J/cm² и време за химично отлагане от 20-30 min. Получените медни слоеве са проводящи (с R_S=65 mΩ) и позволяват спояване чрез нискотопими припои.

IV. Приноси на дисертационния труд

1. Получен е слоест материал Al/Cu+AAO/Cu след изтъняване на бариерния слой на AAO върху алуминий и директно химично или електрохимично запълване на порите с мед. Слоестият материал е с електрическа проводимост през нанокмпозита.
2. За химично помедяване на нанопорести слоеве от AAO са предложени и тествани нови стабилни разтвори с редутор натриев хипофосфит или фосфориста киселина (рН 4,2÷9,5). Тази разработка дава възможност за създаване на слоести структури Al/AAO/AAO+Cu/Cu при запазване на изолационните свойства на анодния алуминиев оксид до слоести материали от типа проводник/диелектрик/проводник. Полученият композитен материал има добри перспективи за приложения в електрониката, като напр. при производство на метални печатни платки и МЕМС.
3. Разработена е нова методика за подобряване на химичната устойчивост на AAO, даваща възможност за директно селективно фотохимично катализиране и химично помедяване до формиране на проводящи изображения върху анодиран алуминий.

Списък на публикации:

1. **B.I. Stefanov, V.S. Milusheva, H.G. Kolev, B.R. Tzaneva**, *Photocatalytic activation of TiO₂-functionalized anodic aluminium oxide for electroless copper deposition*, *Catalysis Science & Technology*, vol. 12, issue 23, (2022) p. 7027-7037), United Kingdom, Royal Society of Chemistry, doi.org/10.1039/D2CY01466A,
2. **M.G. Georgieva, V.S. Milusheva**, „*Electroless and Electrochemical Copper Deposition to Form a Conductive Layer on Anodized Aluminum Substrate*“, 31st International Scientific Conference Electronics, ET 2022 - Proceedings, (2022), DOI [10.1109/ET55967.2022.9920293](https://doi.org/10.1109/ET55967.2022.9920293)
3. **P. Venev, B. Stefanov, V. Milusheva, B. Tzaneva, V. Videkov**, „*Fabrication of conductive copper patterns by photocatalyst-activated electroless deposition*“, 12th National Conference with International Participation "Electronica 2021", (2021) p. 1-4, DOI: [10.1109/ELECTRONICA52725.2021.9513710](https://doi.org/10.1109/ELECTRONICA52725.2021.9513710)
4. **V. Milusheva, B. Tzaneva, M. Petrova, B. Stefanov**, „*Electroless copper-based layers deposition on anodized aluminium*“, *Bulgarian Chemical Communications*, Volume 52, Special Issue E, ISSN 0861-9808, (2020) p. 15-20, DOI: [10.1109/ET55967.2022.9920293](https://doi.org/10.1109/ET55967.2022.9920293)
5. **M. Georgieva, G. Avdeev, V. Milusheva, D. Lazarova, M. Petrova**, „*Investigation of the structure of copper coatings obtained by chemical deposition from formaldehyde-*

free solution on dielectrics”, Bulgarian Chemical Communications, Volume 52, Special Issue E, ISSN 0861-9808, (2020) p. 28-34

6. **V. Milusheva, M. Georgieva, B. Tzaneva, M. Petrova**, „*Electroless copper deposition into anodic aluminium oxide on aluminum substrate*”, proceeding of XXVII International Scientific Conference Electronics - ET2018, ISBN:978-1-5386-7039-2, 2018 IEEE, september 13-15, (2018), Sozopol, Bulgaria, DOI: [10.1109/ET.2018.8549651](https://doi.org/10.1109/ET.2018.8549651)
7. **V. Milusheva, T. Karagyozov, B. Tzaneva, V. Videkov**, “*Effect of treatment in copper (ii) electrolyte on the structure of a copper/alumina nanocomposite*”, proc. of HiTech 2018, IEEE, (2018), ISBN:978-153867039-2, DOI: [10.1109/HiTech.2018.8566501](https://doi.org/10.1109/HiTech.2018.8566501)

Списък на доклади:

V. Milusheva, M. Georgieva, B. Tzaneva, M. Petrova “Electrochemical investigation of electroless copper deposition”, Materials, Methods&Technologies, 19-22 August 2021, Burgas, Bulgaria – устен доклад

V. Milusheva, B. Tzaneva, M. Petrova, B. Stefanov „*Electroless copper deposition on anodized aluminum*”, Sofia electrochemical days 2019, 16-19 октомври 2019, София – постер

M. Georgieva, G. Avdeev, V. Milusheva, D. Lazarova, M. Petrova, “*Investigation of the structure of copper coatings obtained by chemical deposition from formaldehyde-free solution on dielectrics*”, Sofia electrochemical days 2019, 16-19 октомври 2019, София – постер

В. Милушева, Т. Карагъзов, Б. Цанева, “*Обработка на аноден алуминиев оксид върху алуминиева основа за електрохимично отлагане на метал*”, “7-ми научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, 25-27 април 2018, Пловдив – постер

V. Milusheva, T. Karagyozov, B. Tzaneva, V. Videkov, “*Effect of treatment in copper (ii) electrolyte on the structure of a copper/alumina nanocomposite*” – HiTech 2018, IEEE, 2018, ISBN:978-153867039-2 – постер

V. Milusheva, M. Georgieva, B. Tzaneva, M. Petrova, „*Electroless copper deposition into anodic aluminium oxide on aluminum substrate*”, proceeding of XXVII International Scientific Conference Electronics - ET2018, ISBN:978-1-5386-7039-2, 2018 IEEE, september 13-15, 2018, Sozopol, Bulgaria – постер