

— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ —

Научная статья

УДК 66.017:66.019:539.23

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-4-153-160>

**О термической стабильности тонких пленок золота, полученных методом вакуумного осаждения**

**Мария Андреевна Губина<sup>1</sup>, Александр Михайлович Минкин<sup>1,2</sup>, Наталья Александровна Медведева<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ПАО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания», Пермь, Россия

<sup>2</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**Аннотация.** В статье представлены результаты исследования влияния температуры отжига на состояние микроструктуры тонких пленок золота, нанесенного на поверхность чувствительного элемента (маятника) Q-flex акселерометра, полученных методом вакуумного осаждения. Установлено, что качество подготовки поверхности подложки перед осаждением пленок золота может оказывать влияние на эволюцию микроструктуры пленок при их постотжиге.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, пленки золота, вакуумное осаждение, рекристаллизация, постотжиг.

**Для цитирования:** Губина М.А., Минкин А.М., Медведева Н.А. О термической стабильности тонких пленок золота, полученных методом вакуумного осаждения// Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2024. Т. 14, № 4. С. 153–160. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-4-153-160>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-3-81-92>

**On the thermal stability of thin gold films, obtained by vacuum deposition**

**Maria A. Gubina<sup>1</sup>, Alexander M. Minkin<sup>1,2</sup>, Natalya A. Medvedeva<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Perm scientific-industrial instrument making company, Perm, Russia

<sup>2</sup>Perm State University, Perm, Russia

**Abstract.** The article presents the results of a study of the effect of the annealing temperature on the state of the microstructure of thin gold films deposited on the surface of a Q-flex accelerometer sensor (pendulum) obtained by vacuum deposition. It has been established that the quality of substrate surface preparation before deposition of gold films can influence the evolution of the microstructure of films during their post-firing.

**Keywords:** thin films, gold films, vacuum deposition, recrystallization, post-firing.

**For citation:** Gubina, M.A., Minkin, A.M. and Medvedeva, N.A.(2024) “On the thermal stability of thin gold films, obtained by vacuum deposition”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 14, no. 4, pp. 153–160. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-4-153-160>.



Разработка новых тонкопленочных материалов и получение материалов с заданными свойствами необходимы для ускорения развития приборостроения, электроники и других отраслей [1–4]. В последние годы тонкие пленки золота находят широкое применение в микроэлектронике, оптоэлектронике и микросистемной технике благодаря своим свойствам, таким как стойкость к окислению, высокая электрическая и теплопроводность, способность к пайке и диффузионному свариванию [5–7]. Поэтому исследователи проявляют больше внимания к получению тонких пленок золота с использованием физических и химических методов получения.

С термодинамической точки зрения структура осаждаемых пленок нестабильна и может изменяться при повышенных температурах [8]. Изменения в микроструктуре осаждаемых материалов во время термической обработки обычно связаны с изменением ориентации зерен, размера зерен, структуры границ зерен и плотности структурных дефектов, что приводит к изменению их свойств [9].

Зарождение тонких пленок, нанесенных физическим осаждением из газовой фазы на аморфные диэлектрические подложки, характеризуется «островковым» типом роста. Для золота (Au), которое имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) элементарную ячейку, поверхность (100) имеет более высокую поверхностную энергию, чем поверхность (111), и для минимизации энергии поверхность (100) растет быстрее. Зародыши, имеющие ориентацию (100) или (110), параллельные субстрату, растут быстрее в вертикальном направлении, в то время как зародыши с ориентацией (111),

параллельными субстрату, растут быстрее в боковом направлении. В результате формируется пленка, имеющая в боковом направлении большие и плоские кристаллиты с ориентацией (111) и более мелкие в поперечном направлении, но более высокие кристаллиты с ориентацией (100) и (110) (рис. 1).

При термическом отжиге пленок золота пластические и упругие эффекты приводят к частичному разрушению пограничной сети поверхностных выступов, способствуют релаксационным и рекристаллизационным процессам при температуре выше 100 °C, обусловленным поверхностной диффузией, диффузией по границам зерен и самодиффузией (или объемной диффузией) [11]. Эволюцию поверхности объясняют также с помощью модели сплошного потока, которая сочетает в себе различные механизмы напряжения (сжатие и напряжение сдвига) и соответствующие им механизмы релаксации (заполнение зазоров и вращение зерен) с взаимодействиями, происходящими между поверхностными зернами или поверхностными выступами [12, 13].

Для повышения температуры при которой запускаются процесс рекристаллизации в пленке золота возможно применения подхода микролегирования, однако вероятно снижение адгезии [10, 14–16] или корректировкой условий роста пленок, за счет изменения параметров технологического процесса напыления.

Основной целью данной работы является изучение влияния температуры отжига на состояние микроструктуры тонких пленок золота, нанесенного на поверхность чувствительного элемента (маятника) Q-flex акселерометра.

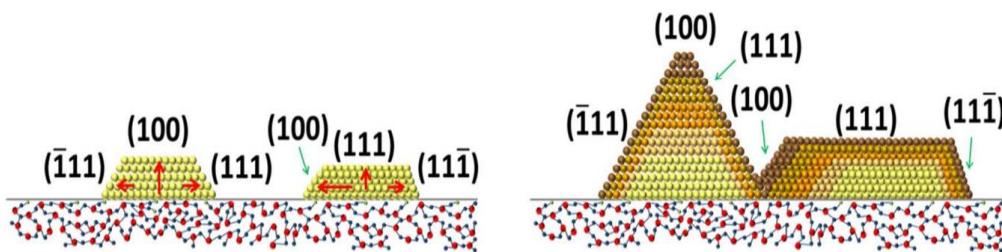


Рис. 1. Схематическое изображение процесса формирования зародышей тонких пленок металлов с ГЦК решеткой[10]

### Методика эксперимента

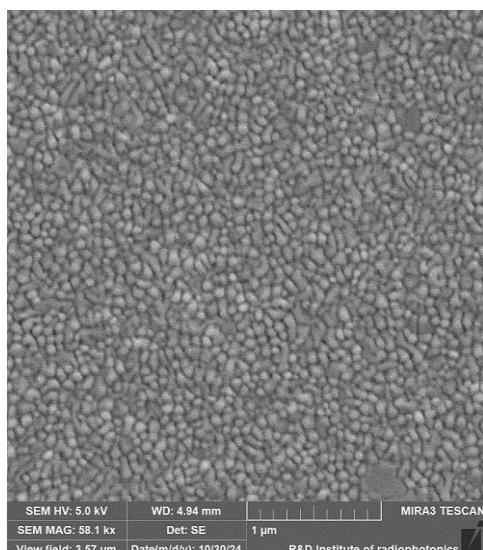
Объектами исследования являлись образцы пленок золота, которые были нанесены на чувствительный элемент (кварцевый маятник) Q-flex акселерометра марки KA-1 производства ПАО «ПНППК». Подготовка маятников выполнялась жидкостным методом в перекисно-аммиачном растворе при ультразвуковом воздействии в течение 20мин. Нанесение пленок выполнено на установке НИКА2012ТН методом термического осаждения. Для напыления использовались гранулы золота чистотой 99,99%. Скорость осаждения золота ~10нм/мин. Толщина пленок золота составляла 350–400нм. В качестве адгезионного подслоя наносили тонкий слой титана толщиной до 50нм.

Морфологию образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью Tescan MIRA3. Для измерения толщин тонких пленок золота использовался оптический профилометр Zyglo New View 7300. Отжиг тонких золотых пленок, осуществлялся в течение 2 часов при температурах 105 °C и 120 °C в высокотемпературной печи СНОЛ.

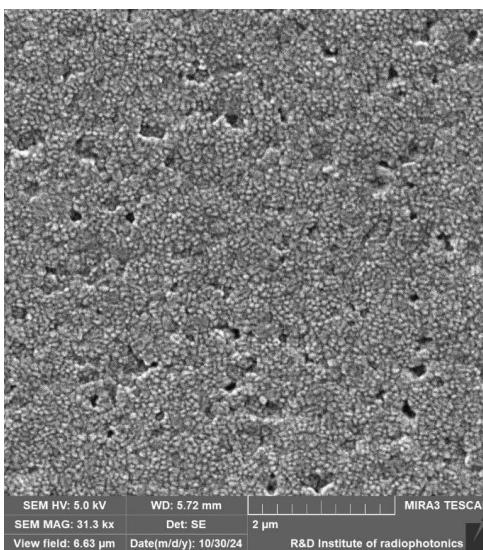
### Результаты и их обсуждение

При термической обработке пленок золота при 120°C произошли качественные изменения поверхности пленки золота. Результаты исследования состояния поверхности пленок представлены на (рис. 2). Деградация качества пле-

нок золота обусловлено протеканием процессов рекристаллизации, приводящих к укрупнению размера кристаллитов с 60–70 нм до 100–120 нм и появлению пор в пленке.

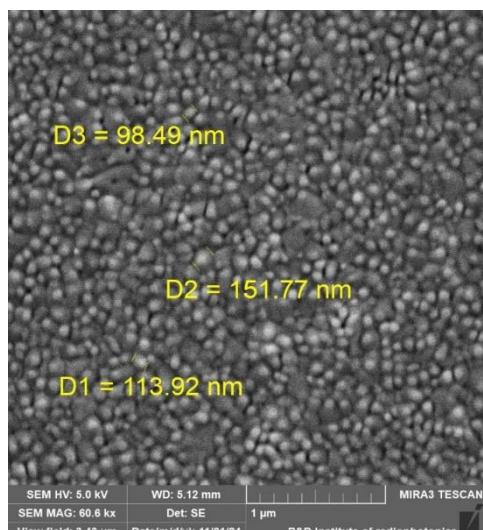


а

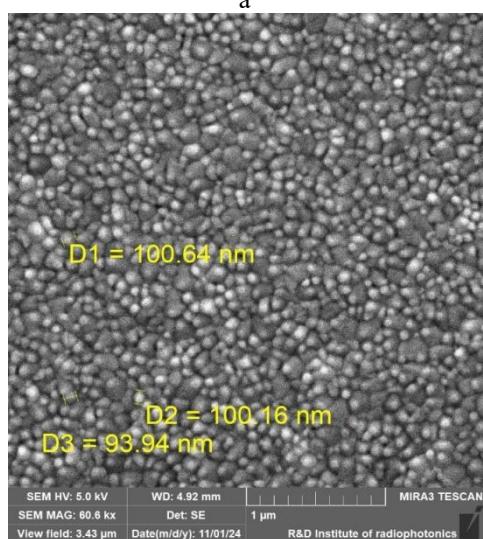


б

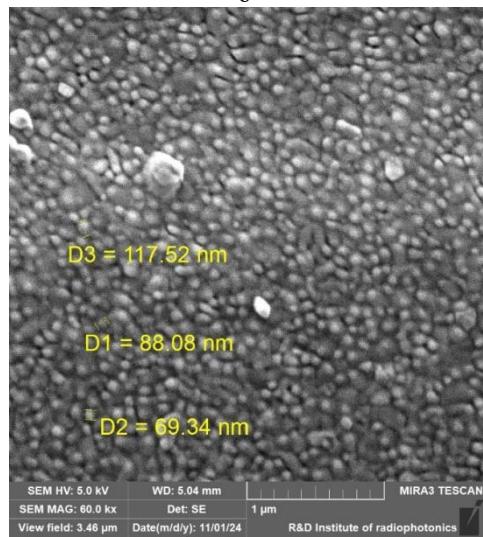
Рис. 2. Структура золотой пленки после напыления на установке НИКА2012ТН: а – до обработки; б – после отжига при 120 °C



a



б

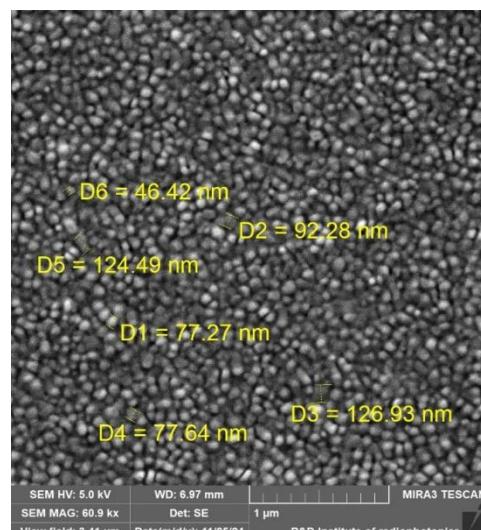


в

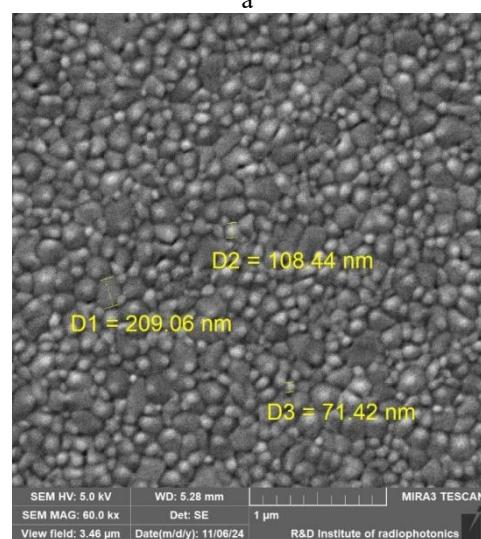
Рис. 3. Изображение поверхности золотой пленки:  
а – до отжига; б – после термообработки при 105°C;  
в – после термообработки при 120°C.

Предварительная подготовка изопропанолом.

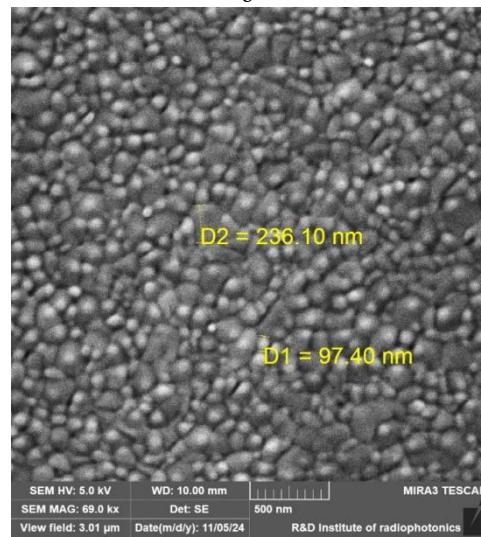
Отжиг в течение 2 ч.



a



б



в

Рис. 4. Изображение поверхности золотой пленки:  
а – до отжига; б – после термообработки при 105°C;  
в – после термообработки при 120°C.

Предварительная подготовка смесью изопропанола и кислоты Каро. Отжиг в течение 2 ч.

Появление пор в пленке может быть потенциально уменьшено, если увеличить размер кристаллитов золота, что возможно при повышении температуры подложки в камере до 100–150 °C. Необходимо отметить, при термообработке менее 90 °C, микроструктура пленок золота практически не отличается от ее состояния после напыления. В связи с этим температура термообработки для последующих сравнительных тестов была повышенна до 105 °C, то есть на 5 °C выше, чем температура активации процессов диффузии в пленках золота.

Затем было предложено скорректировать условия подготовки образцов перед осаждением. Добавили дополнительный этап очистки в парах изопропилового спирта (ИПС), перед очисткой в перекисно-аммиачном растворе. Состояния вновь нанесенных образцов пленок золота после термообработки при температурах 105°C и 120°C в течение 2 ч представлено на (рис. 3). Изменений структуры зерен золота после 105°C не обнаружено. После 120 °C визуально отмечается появление матовости (белый налет). На основании результатов электронной микроскопии можно отметить образование агломератов золота, вызванных процессом рекристаллизации.

Для усиления процесса очистки от органических загрязнений предварительная обработка маятника перед нанесением пленки осуществлялась последовательно в растворах изопропилового спирта (ИПС) и затем в кислоте Каро ( $H_2SO_4:H_2O_2$ ). Методом микроструктурного анализа было отмечено, что на исходное распределение размера кристаллитов изменение

процесса очистки влияние не оказало. Однако, мы можем наблюдать изменение поведения пленки при последующей термообработке.

При температуре термообработки 105 °C процессы рекристаллизации практически не оказывают влияния на состояние пленки. После термообработки при 120 °C (рис. 4) в течение 2 ч наблюдается увеличение размеров зерен и их агрегация. При этом отсутствуют явные дефекты, которые мы могли наблюдать ранее. Вероятно, причиной является снижение на исходной поверхности органических загрязнений за счет повышения окислительного потенциала растворов, которые использовались при подготовке.

### **Заключение**

В ходе проведенной работы установлено, что качество подготовки поверхности подложки перед осаждением пленок золота может оказывать влияние на эволюцию микроструктуры пленок при их постотжиге. Подготовка образцов маятников из аморфного кварцевого стекла перед нанесением пленки золота в перекисно-аммиачной смеси и кислоте Каро привело к различному изменению состояния поверхности пленки в случае отжига при 120 °C. При обработке в перекисно-аммиачной смеси мы могли наблюдать значительную деградацию поверхности пленки золота, связанную с появлением пор. Значительно пострадал внешний вид золотого покрытия. При обработке в кислоте Каро по данным микрофотографий отмечали лишь агрегацию кристаллитов, связанную с процессами рекристаллизации. При этой внешний вид золотого покрытия практически не изменился.

#### **Список источников**

1. *Kosaki K, Matsuoka M, Seiwa Y, et al.* Thermal stability of pulse electroplated gold films: SEM-EBSD studies // Proc. 1st Symp. Electrochem. Microfab / Eds. M. Datta, K. Sheppard and D. Snyder. 1992. P. 317.
2. *Ralph E.W.* Modern GaAs Processing Methods. Boston: Artech House Boston, 1990. 510 p.
3. *Smallbrugge E, Jacobs B, Falcone S et al.* Electroplating of gold using a sulfite-based electrolyte // Proc. Symp IEEE/LEOS, 2000. P. 143–146.
4. *Wooten E.L., Kiss K.M., Yi-Yan A, et al.* A review of lithium niobate modulators for fiber-optic communications systems// IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. 2000. V. 6, № 1. P. 69–82.
5. *Datta M, Osaka T, Schultze J.W.* Microelectronic Packaging. CRC Press Boca Raton, 2005.
6. *Holliday R., Goodman P.* Going for gold // IEE Review. 2002. V. 48, № 3. P. 15–19.
7. *Christie I.R., Cameron B.P.* Gold electrodeposition within the electronics industry // Gold Bulletin. 1994. V. 27. P. 12–20.
8. *Czerwinski F., Szpunar J.A.* Controlling the thermal stability of texture in single-phase electrodeposits // Nanotstructured Materials. 1999. V. 11. P. 669–676.
9. *Rasmussen A.A., Gholinia A, Trimby P.W., et al.* Thermal stability of electrodeposited Ni and Ni-Co layers; an EBSD-Study // Material Science Forum. 2004. V. 467. P. 1345–1352.
10. *Todeschini M., da Silva Fanta A., Jensen F., et al.* Influence of Ti and Cr Adhesion Layers on Ultrathin Au Films // ACS Applied Materials and Interfaces. 2017. V. 9, №42. P. 37374–37385.
11. *Miller D.C., Herrmann C.F., Maier H.J., et al.* Thermo-mechanical evolution of multilayer thin films: Part II. Microstructure evolution in Au/Cr/Si microcantilevers // Thin Solid Films. 2007. V. 515, № 6. P. 3224–3240.
12. *Shen, P.T., Sivan, Y., Lin, C.W. et al.* Temperature- and roughness-dependent permittivity of annealed / unannealed gold films // Optics Express 2016. № 24. P. 19254–19263.
13. *Harris K.E., Singh V.V., King A.H.* Grain rotation in thin films of gold // Acta Materialia. 1998. V. 46, № 8. P. 2623–2633.
14. *Romanyuk V.R., Kondratenko O., Fursenko O. et al.* Thermally induced changes in thin gold films detected by polaritonic ellipsometry // Materials Science and Engineering: B. 2008, № 149. P. 285–291.
15. *Masahiro K., Noboru S.* Effects of Temperature, Thickness and Atmosphere on Mixing in Au-Ti Bilayer Thin Films // Journal of Materials Science. 1993. № 28. P. 5088–5091.
16. *Chauvineau J.P., Croce P., Devant G. et al.* Recrystallization of Thin Gold Films: Influence on Their Electrical Properties // Journal of Vacuum Science and Technology. 1969. V. 6, № 4. P. 776–779.

### Информация об авторах

**Мария Андреевна Губина**, инженер-технолог, Публичное акционерное общество «Пермская научно-производственная приборостроительная компания» (ПАО «ПНППК») (614007, г. Пермь, ул. 25 Октября, 106), gubina.masha2011@gmail.com.

**Александр Михайлович Минкин**, начальник отдела, Публичное акционерное общество «Пермская научно-производственная приборостроительная компания» (ПАО «ПНППК») (614007, г. Пермь, ул. 25 Октября, 106), minkin.90@gmail.com.

**Наталья Александровна Медведева**, кандидат химических наук, заведующая кафедрой физической химии, заведующая лабораториями ЦК НТИ Фотоника, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15), nata-kladova@yandex.ru

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

*Поступила 16 декабря 2024 г; принята к публикации 20 декабря 2024 г.*

### References

1. Kosaki, K, Matsuoka, M, Seiwa, Y, Orisaka, S, Nishitani, K and Otsubo, M. (1992) “Thermal stability of pulse electroplated gold films: SEM-EBSD studies” In *Proc. 1st Symp. Electrochem. Microfab.M. Datta, K. Sheppard and D. Snyder (Eds.)*, pp. 317.
2. Ralph, E.W. (1990) *Modern GaAs Processing Methods*, Boston, Artech House Boston. P. 510.
3. Smallbrugge, E, Jacobs, B, Falcone, S, Geluk, E.J. and Karouta, F.(2000) Electroplating of gold using a sulfite-based electrolyte. In *Proc. Symp IEEE/LEOS*, pp. 143–146.
4. Wooten, E.L., Kissa, K.M., Yi-Yan, A., Murphy, E.J., Lafaw, D.A., Hallemeier, P.F., ... & Bossi, D.E. (2000) “A review of lithium niobate modulators for fiber-optic communications systems”, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 6, no. 1, pp. 69–82.
5. Datta, M, Osaka, T, Schultze, J.W. (2005) *Microelectronic Packaging*, CRC Press Boca Raton.
6. Holliday, R. and Goodman, P.(2002) “Going for gold”, *IEE Review*, vol. 48, no. 3, pp. 15–19.
7. Christie, I.R. and Cameron, B.P. (1994) “Gold electrodeposition within the electronics industry”, *Gold Bulletin*, vol. 27, pp. 12–20.
8. Czerwinski, F. and Szpunar, J.A. (1999) “Controlling the thermal stability of texture in single-phase electrodeposits”, *Nanotextured Materials*, vol. 11, pp. 669–676.
9. Rasmussen, A.A., Gholinia, A, Trimby, P.W. and Somers, M.A.J. (2004) “Thermal stability of electrodeposited Ni and Ni-Co layers; an EBSD-Study”, *Materials Science Forum*, vol. 467, pp. 1345–1352.
10. Todeschini, M., da Silva Fanta, B. A., Jensen, F., Wagner, J. B. and Han, A. (2017) “Influence of Ti and Cr Adhesion Layers on Ultrathin Au Films”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 9, no 42, pp. 37374–37385.
11. Miller, D.C., Herrmann, C., Maier, H., George, S., Stoldt, C. and Gall, K. (2007) “Thermo-mechanical evolution of multilayer thin films: Part II. Microstructure evolution in Au/Cr/Si microcantilevers”, *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 6, pp. 3224–3240.

12. Shen, P.-T., Sivan, Y., Lin, C.-W., Liu, H.-L., Chang, C.-W. and Chu, S.-W. (2016) “Temperature- and roughness-dependent permittivity of annealed / unannealed gold films”, *Optical Express*, vol. 24, no 17, pp. 19254–19263.
13. Harris, K.E., Singh, V.V. and King, A.H. (1998) “Grain rotation in thin films of gold”, *Acta Materialia*, vol. 46, no. 8, pp. 2623–2633.
14. Romanyuk, V.R., Kondratenko, O., Fursenko, O., Lytvyn, O., Zynyo, S.A, Korchovyi, A.A. and Dmitruk, N.L. (2008) “Thermally induced changes in thin gold films detected by polaritonic ellipsometry”, *Materials Science and Engineering: B*, no. 149, pp. 285–291.
15. Masahiro, K. and Noboru, S. (1993) “Effects of Temperature, Thickness and Atmosphere on Mixing in Au-Ti Bilayer Thin Films”, *Journal of Materials Science*, no. 28, pp. 5088–5091.
16. Chauvineau, J.P., Croce, P., Devant, G. and Verhaeghe, M. (1969) “Recrystallization of Thin Gold Films: Influence on Their Electrical Properties”, *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 6, no. 4, pp. 776–779.

#### **Information about the authors**

**Maria A.Gubina**, Process Engineer, Perm Scientific and Production Instrument-Making Company (106, October 25 st., Perm, Russia, 614007), gubina.masha2011@gmail.com.

**Alexander M. Minkin**, Head of Department, Perm Scientific and Production Instrument-Making Company (106, October 25st., Perm, Russia, 614007); Senior Lecturer, Candidate of Technical Sciences, Perm State University (15, Bukirev st., Perm, Russia, 614068), minkin.90@gmail.com

**Natalya A. Medvedeva**, Candidate of Chemistry Sciences, Head of Laboratories CC of the STI Photonics, (106, October 25 st., Perm, Russia, 614007); Associate professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Perm State University (15, Bukirev st., Perm, Russia, 614068), nata-kladova@yandex.ru.

#### **Conflicts of interests**

The authors declare no conflicts of interests.

*Submitted 16 December 2024; accepted 20 December 2024*