

УДК 546.02/.05

А. А. Касач, И. И. Курило, С. Л. Радченко, И. М. Жарский
Белорусский государственный технологический университет

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА МЕДНЕНИЯ СЛОЖНОПРОФИЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Проведены исследования по оптимизации состава сернокислого электролита меднения, предназначенного для нанесения гальванических покрытий на сложнопрофильные детали. Установлено, что в стационарных условиях при плотностях тока, равных 0,5–1,0 А/дм², получают мелкокристаллические гладкие полублестящие осадки. При этом отклонение в распределении меди на поверхности и в отверстиях печатной платы не превышает 20%. При уменьшении диаметра отверстия, повышении температуры электролита и увеличении плотности тока наблюдается ухудшение распределения медного покрытия и его качества.

Изучено влияние концентрации добавок четвертичных аммониевых солей на рассеивающую способность (РС) и качество электролитически полученных медных покрытий из сернокислого электролита в стационарном режиме. Добавление четвертичных аммониевых солей в сернокислый электролит меднения увеличивает поляризацию и вследствие этого повышает РС электролита на 10–16 единиц. С помощью сканирующего электронного микроскопа выявлено влияние добавок четвертичных аммониевых солей (ЧАС) на морфологию медных покрытий. Установлено влияние длины цепи углеводородного радикала ЧАС на пластичность и микротвердость электроосажденных медных покрытий.

Ключевые слова: электролит меднения, плотность тока, четвертичные аммониевые соли, печатная плата, рассеивающая способность, пластичность, микротвердость.

A. A. Kasach, I. I. Kurilo, S. L. Radchenko, I. M. Zharskiy
Belarusian State Technological University

OPTIMIZATION OF THE COMPOSITION OF SULFATE ELECTROLYTE COPPER PLATING OF COMPLEX PRODUCTS

Studies have been carried out to optimize the composition of the copper sulfate sulfate electrolyte, intended for the application of galvanic coatings to composite parts. It is established that under steady-state conditions, fine-crystalline smooth semi-glossy precipitates are obtained at current densities equal to 0.5–1.0 A/dm². In this case, the deviation in the distribution of copper on the surface and in the holes of the printed circuit board does not exceed 20%. With a decrease in the diameter of the hole, an increase in the temperature of the electrolyte, and an increase in the current density, a deterioration in the distribution of the copper coating and its quality is observed.

The influence of the concentration of the additions of quaternary ammonium salts on the scattering capacity (SC), as well as on the quality of the electrolytically obtained copper coatings from the sulfuric acid electrolyte in the stationary regime was studied. The addition of quaternary ammonium salts to the copper sulfate sulfate electrolyte increases the polarization and, as a result, increases the SC electrolyte by 10–16 units. Using the scanning electron microscope, the effect of quaternary ammonium salt additives on the morphology of copper coatings was revealed. The effect of the chain length of the hydrocarbon radical of quaternary ammonium salts on the plasticity and microhardness of electrodeposited copper coatings has been established.

Key words: copper electrolyte, current density, quaternary ammonium salts, printed circuit board, dissipative capacity, plasticity, microhardness.

Введение. Медные покрытия применяются во многих отраслях промышленности, прежде всего в качестве подслоя при нанесении многослойных защитно-декоративных и функциональных покрытий на изделия из стали, цинковых и алюминиевых сплавов, для улучшения пайки; создания электропроводных слоев; местной защиты стальных деталей при цементации, азотировании, борировании и других диффузионных процессах, а также для покрытия деталей, подвергающихся глубокой вытяжке и развальцовке, для облег-

чения, притирки, свинчиваемости. При производстве печатных плат гальваническое (электролитическое) меднение используют для формирования токоведущего слоя, что определяет эксплуатационные свойства изделия, такие как устойчивость к термоудару, циклическому изменению температур, перепайке, ремонтпригодности. Для осуществления процесса электролитического меднения в отечественной промышленности в настоящее время используются борфтористые и сернокислые электролиты [1].

Основными требованиями, предъявляемыми к электролитам меднения печатных плат, считаются:

- высокая рассеивающая способность по металлу;
- обеспечение хорошей пластичности покрытий;
- высокая скорость электроосаждения;
- приемлемая стоимость материалов, используемых для приготовления и корректировки электролита.

Борфтористые электролиты в основном отвечают предъявляемым требованиям, однако характеризуются высокой стоимостью и сложностью утилизации. Серноокислые электролиты, содержащие только сульфат меди и серную кислоту, наиболее просты в эксплуатации, однако характеризуются низкой рассеивающей способностью, что связано с невысокой поляризуемостью катода в стационарных условиях. Введение в данный электролит специальных добавок приводит к улучшению его рабочих характеристик и качества катодного осадка.

Электролиты с высокой рассеивающей способностью при соблюдении прочих необходимых условий обеспечивают равномерное распределение осаждаемого металла по поверхности и в отверстиях печатной платы. При использовании электролитов с высокой рассеивающей способностью соотношение толщины меди на поверхности заготовки и в отверстиях приближается к 1:1. А это означает, что для получения в отверстиях покрытия толщиной 20 мкм достаточно осадить на поверхность печатной платы около 25 мкм меди [2–3].

Сульфатные электролиты меднения, содержащие выравнивающую добавку, являются наиболее перспективными, так как обеспечивают высокую скорость осаждения и получение эластичных, равномерно распределенных по поверхности осадков меди. Электролиты весьма удобны в эксплуатации, так как не требуют нагрева, легко приготавливаются и корректируются. Аноды в серноокислых электролитах, как правило, хорошо растворяются, что способствует поддержанию стабильной концентрации ионов меди в растворе [4].

Целью работы является оптимизация состава серноокислого электролита меднения, а также исследование влияния добавок четвертичных аммониевых солей (ЧАС) с различной длиной углеводородного радикала на рассеивающую способность серноокислого электролита меднения, качество, структуру и физико-химические свойства полученных покрытий.

Основная часть. В результате анализа литературных источников для исследований был выбран электролит следующего состава, моль/дм³:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,32–0,92; H_2SO_4 – 1,6–1,8; NaCl – $3,4 \cdot 10^{-4}$ – $6,8 \cdot 10^{-4}$, содержащий блескообразующую добавку в количестве 0,08–0,10 г/дм³ и пластифицирующую добавку в количестве 0,8–1,5 г/дм³. Для приготовления электролита в лаборатории использовались химические реактивы марки х. ч.

Растворы ЧАС (табл. 1) готовили в вытяжном шкафу. В 5%-ную H_2SO_4 вводили ЧАС до концентрации амина 0,5 моль/дм³.

Таблица 1

Исследуемые добавки

Обозначение добавки	Название добавки
А-1	Хлорид гексилдиметиламина
А-2	Хлорид октилдиметиламина
А-3	Хлорид додецилдиметиламина
А-4	Хлорид гексадецилдиметиламина

В качестве образцов для анализа распределения меди в отверстиях печатных плат использовался фольгированный медный диэлектрик с предварительно подготовленными металлизированными сквозными отверстиями.

Определение рассеивающей способности электролита по металлу проводили по ГОСТ 9.309–86 в щелевой ячейке Молера при плотности тока 1 А/дм².

Измерение пластичности проверяли на изгиб согласно ГОСТ 9.317–2010.

Для оперативной оценки работоспособности электролита был проведен тест по ячейке Хулла. Установлено, что в стационарных условиях мелкокристаллические гладкие полублестящие осадки получают при плотности тока, равной 0,5–1,0 А/дм². При этом отклонение в распределении меди на поверхности и в отверстиях печатной платы не превышает 20%.

Для оценки характера распределения меди в отверстиях печатной платы в зависимости от соотношения между толщиной платы и диаметром отверстия выполнялись исследования при постоянном токе с перемешиванием электролита. Плотность тока составляла 2 и 5 А/дм². Результаты исследования представлены в табл. 2.

При уменьшении диаметра отверстия распределение меди значительно ухудшается, что особенно сильно проявляется при высоких плотностях тока. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными.

Исследование температурных режимов показало, что при увеличении температуры электролита от 20 до 50°C для всех участков печатных плат наблюдалось ухудшение распределения, а также качества медного покрытия.

Таблица 2
Соотношения толщины медных слоев
в отверстии и на поверхности платы

Номер опыта	C (CuSO ₄ · 5H ₂ O), моль/дм ³	C (H ₂ SO ₄), моль/дм ³	S (блескообразующая добавка), г/дм ³	Плотность тока, А/дм ²	Отношение слоя меди в отверстии к слою меди на поверхности	
					край	центр
1	0,92	1,63	0,08	5,0	0,737	0,639
2	0,32	0,61	0,08	5,0	0,840	0,574
3	0,32	1,63	0,08	2,0	0,969	0,808
4	0,92	0,61	0,08	2,0	0,964	0,775
5	0,92	1,63	1,0	2,0	0,892	0,853
6	0,32	0,61	1,0	2,0	0,912	0,752
7	0,92	1,63	1,0	5,0	0,741	0,650
8	0,32	0,61	1,0	5,0	0,829	0,867

Как видно из данных, представленных в табл. 2, наибольшими значениями соотношений толщины медных слоев в отверстии и на поверхности на краях платы характеризуются образцы, полученные при плотности тока 2 А/дм² из раствора следующего состава, моль/дм³: CuSO₄ · 5H₂O – 0,32; H₂SO₄ – 1,63. Поэтому состав данного электролита был выбран в качестве базового для проведения дальнейших исследований.

Для изучения влияния добавок ЧАС с различной длиной углеводородного радикала на рассеивающую способность электролита меднения печатных плат в фоновый электролит вводили предварительно подготовленные растворы ЧАС (табл. 1) в количестве 10⁻³–10⁻⁵ моль/дм³.

Из электролита, содержащего добавку А4 в количестве 10⁻³–10⁻⁴ моль/дм³, в ячейке Хулла по всей длине катода осаждались некачественные с заметными подгарами покрытия.

Исследования в щелевой ячейке Молера показали, что рассеивающая способность (РС) исследуемого оптимизируемого электролита составила 31%. Значения РС электролитов меднения с добавками ЧАС А1–А3 представлены в табл. 3.

Таблица 3
Значения РС

Добавка	Значение РС, %		
	Концентрация, моль/дм ³		
	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
–	31		
А1	40	44	39
А2	38	44	37
А3	37	46	43

Из данных видно, что введение ЧАС в электролит меднения печатных плат увеличивает его РС на 10–16 единиц. При уменьшении концентрации добавок ЧАС А1–А3 значение РС электролита проходит через максимум. Это связано с тем, что величина катодной поляризации, зависящая от концентрации аминов в коллоидном состоянии, также проходит через максимум, положение которого в свою очередь зависит от степени дисперсности коллоида, концентрации и природы выделяемого на катоде металла. Понижение РС при повышенных концентрациях добавок третичных аминов (за пределами максимума) объясняется уменьшением степени дисперсности коллоидных частиц и их коагуляцией в электролите [5].

Физико-механические свойства медных покрытий, полученных с добавками ЧАС, представлены в табл. 4.

Таблица 4
Физико-механические свойства
медных покрытий

Добавка	C, моль/дм ³	Количество изгибов	H, HV
–	10 ⁻⁴	3	157
А1	10 ⁻⁴	4	160
А2	10 ⁻⁴	2	164
А3	10 ⁻⁴	1	172

Из данных таблицы видно, что с увеличением номера ЧАС (длины углеводородного радикала) пластичность покрытия уменьшается (уменьшается количество изгибов). Об уменьшении пластичности медных покрытий, полученных из электролитов с добавлением ЧАС А3, также свидетельствуют повышенные значения их микротвердости (H). Присутствие в электролите добавок А1 и А2 не приводит к существенному увеличению микротвердости медных осадков (покрытие выдерживало 3–4 изгиба).

Анализ микрофотографий поверхности образцов, полученных на электронном сканирующем микроскопе при увеличении в 2000 раз, показал (рис. 1), что из электролита с добавкой А1 осаждается более равномерное медное покрытие по сравнению с покрытиями, полученными из электролита без добавок.

Заключение. Результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие выводы:

1. Исследования по оптимизации состава сернокислого электролита меднения, предназначенного для нанесения гальванических покрытий на сложнопрофильные детали, показали, что наилучшую рассеивающую способность, а также наилучшие физико-механические свойства получаемых покрытий (микротвердость, пла-

стичность) обеспечивает электролит, содержащий, моль/дм³: CuSO₄ · 5H₂O – 0,32–0,92; H₂SO₄ – 1,6–1,8; NaCl – 3,4 · 10⁻⁴–6,8 · 10⁻⁴.

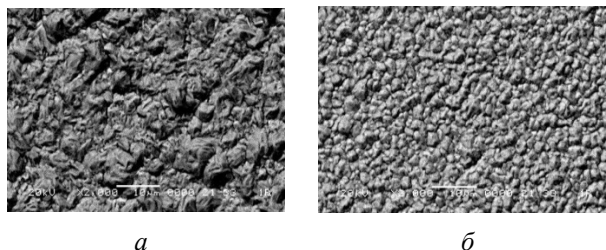


Рис. 1. Микрофотографии медных покрытий при увеличении в ×2000:

а – электролит без добавок ($i = 1 \text{ А/дм}^2$);
б – электролит с добавкой А1 ($i = 1 \text{ А/дм}^2$)

2. Введение в электролит меднения добавок четвертичных аммониевых солей в количестве 10⁻⁴ моль/дм³ увеличивает рассеивающую способность электролита по металлу на 10–16 единиц. Наиболее высокие значения РС получены в электролитах, содержащих 10⁻⁴ моль/дм³ добавки хлорида додецилдиметиламина.

3. Увеличение длины углеводородного радикала в добавке третичного амина приводит к уменьшению пластичности и увеличению микротвердости осажденных покрытий. Введение добавки хлорида гексилдиметиламина в сернокислый электролит меднения способствует осаждению более равномерных микрокристаллических осадков меди.

Литература

- Капица М. С. Гальваническая металлизация в производстве печатных плат // Технологии в электронной промышленности. 2006. № 2. С. 20–24.
- Кругликов С. С., Некрасова Н. Е., Левин Г. Г. О влиянии параметров низкочастотного реверсивного тока на равномерность распределения осадков меди в сернокислом электролите с выравнивающей добавкой // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т. 23. № 4. С. 25–29.
- Касач А. А. Сонохимическое электроосаждение медных покрытий / А. А. Касач // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 2. С. 133–139.
- Электроосаждение тонких слоев меди из комплексного электролита на компоненты микроэлектронных структур / Д. Ю. Тураев [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. 2013. Т. 21. № 3. С. 133–139.
- Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука. 1968. Т. 30. С. 34.

References

- Kapitsa M. S. Galvanic metallization in the production of printed circuit boards. *Tekhnologii v elektronnoy promyshlennosti* [Technologies in the electronics industry], 2006, no. 2, pp. 20–24 (In Russian).
- Kruglikov S. S., Nekrasova N. Ye., Levin G. G. On the influence of the low-frequency reverse current parameters on the uniformity of copper precipitation in the sulfate electrolyte with the leveling additive. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* [Galvanics and surface treatment], 2015, vol. 23, no. 4, pp. 25–29 (In Russian).
- Kasach A. A. Sonochemical electrodeposition of copper coatings. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2018, vol. 91, no. 2, pp. 133–139 (In Russian).
- Turaev D. Yu., Gvozdev V. A., Bundina V. A., Valeev A. S., Kruglikov S. S. Electrodeposition of thin copper layers from a complex electrolyte into components of microelectronic structures. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* [Galvanics and surface treatment], 2013, vol. 21, no. 3, pp. 50–54 (In Russian).
- Damaskin B. B., Petriy O. A., Batrakov V. V. *Adsorbtsiya organicheskikh soedineniy na elektrodakh* [Adsorption of organic compounds on electrodes]. Moscow, Nauka Publ., 1968, vol. 30, pp. 34–35.

Информация об авторах

Касач Александр Александрович – магистрант кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kasach2018@bk.ru

Курило Ирина Иосифовна – кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой физической, коллоидной и аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kurilo@belstu.by

Радченко Светлана Леоновна – кандидат технических наук, доцент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный

технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: radchenko_75@list.ru

Жарский Иван Михайлович – кандидат химических наук, профессор кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tep@belstu.by

Information about the authors

Kasach Aleksandr Aleksandrovich – Master's degree student, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Production and Electronic Engineering Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kasach2018@bk.ru

Kurilo Irina Iosifovna – Phd (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department of Physical, Colloid and Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kurilo@belstu.by

Radchenko Svetlana Leonovna – Phd (Engineering), Assistant Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Production and Electronic Engineering Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: radchenko_75@list.ru

Zharskiy Ivan Mikhaylovich – Phd (Chemistry), Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Production and Electronic Engineering Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tep@belstu.by

Поступила 23.10.2017