

СОНОХИМИЧЕСКОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ

©А. А. Касач, И. И. Курило, Д. С. Харитонов, С. Л. Радченко, И. М. Жарский

Белорусский государственный технологический университет, Минск

E-mail: kasach2018@bk.ru

Поступило в Редакцию 6 февраля 2018 г.

Методом потенциодинамической поляризации исследованы кинетические особенности электроосаждения меди при сонохимической обработке сернокислого электролита. Установлены зависимости рабочих плотностей тока, рассеивающей способности электролита, структуры, микротвердости и блеска формируемых покрытий от присутствия в электролите добавки тиомочевины и мощности ультразвукового поля. Установлено, что сонохимическое электроосаждение меди целесообразно проводить из сернокислого электролита с добавкой $0.003 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ тиомочевины при плотности тока $2 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ и мощности УЗ колебаний $8 \text{ Вт} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Уверенные темпы роста производства электронной аппаратуры и соответственно потребления печатных плат обуславливают необходимость изыскания новых и совершенствования существующих технологических процессов. В производстве печатных плат для формирования токоведущего слоя используют гальваническое (электролитическое) меднение, которое определяет такие эксплуатационные свойства изделий, как устойчивость к термоудару, циклическому изменению температур, перепайке, ремонтпригодность [1–3]. Применение для этих целей сернокислых электролитов меднения, содержащих выравнивающую добавку, является наиболее целесообразным, так как позволяет обеспечить высокую скорость осаждения и получение пластичных, равномерно распределенных по поверхности осадков [4–7]. Кроме того, эти электролиты весьма удобны в эксплуатации, так как не требуют нагрева, легко приготавливаются и корректируются. При электроосаждении меди применяются различные органические добавки, такие как полиэтиленгликоль [8], поливинилпирролидон [9], никотиновая кислота, бензотризол, сульфокислоты [10] и тиомочевина [11]. Последняя наиболее широко используется в составах электролитов для металлизации поверхности в микроэлектронике, а также в качестве выравнивающего и блескообразующего компонента в электролите для получения высокой степени блеска медных покрытий [11–15].

Несмотря на то что процесс гальваномеднения уже давно успешно применяется в промышленности, до

настоящего времени весьма актуальным остается вопрос об изыскании путей его интенсификации. Известно [16], что одним из наиболее перспективных способов интенсификации электрохимических реакций являются использование нестационарных токовых режимов и наложение ультразвукового (УЗ) поля.

Целью работы являлось исследование сонохимического воздействия на кинетические особенности процесса электрохимического осаждения меди из сернокислого электролита, а также структурно-морфологические и физико-механические свойства формируемых покрытий.

Экспериментальная часть

В результате анализа литературных источников и ранее проведенных исследований [2, 3] в качестве электролита меднения был выбран сернокислый электролит с повышенной рассеивающей способностью следующего состава (моль·дм⁻³): CuSO₄·5H₂O — 0.32, H₂SO₄ — 1.63. Для приготовления электролита использовали реактивы марки х.ч. Электроосаждение проводили при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$ при плотностях тока $0.5\text{--}12.0 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$. Для поддержания постоянной температуры использовали термостат ТС-80М-2 (Медлабтехника). Катодом служили промышленные металлизированные образцы печатных плат, анодом — медные холоднокатаные пластины марки АМФ, содержащие до 0.06% фосфора. Рабочая площадь образцов составляла 400 мм^2 . В каче-

стве генератора УЗ колебаний использовали гомогенизатор ультразвуковой марки UP 200 Ht (Hielscher Ultrasonics). Частота ультразвуковых колебаний составляла 26 кГц, выходная мощность — 1–200 Вт. Расстояние пьезоэлектрического излучателя от катода — 30 мм. Для установления диапазона рабочих плотностей тока использовали тест по угловой ячейке Хулла. Рассеивающую способность (РС) электролита по металлу определяли согласно ГОСТ 9.309–86 в шелевой пятисекционной ячейке Молера при средней анодной плотности тока $0.5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$.

Поляризационные исследования проводили с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB PGSTAT302N (Metrohm Autolab B. V.) в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке при линейной скорости развертки потенциала $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, вспомогательного электрода — медную пластину марки АМФ. Площадь рабочего электрода во всех исследованиях составляла 1 см^2 .

Морфологию покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (JEOL Ltd). Микротвердость полученных медных покрытий определяли с использованием оптического микроскопа — твердомера MVDМ8 (AFFRI). Измерение блеска медных покрытий выполняли при помощи блескомера фотоэлектрического БФ 2 М-45/0/45 (ФГУП ВНИИОФИ), значение блеска рассчитывали относительно калибровочного образца блестящей поверхности стекла ИКС-6. Количество параллельно исследуемых образцов во всех методах составляло не менее трех.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены поляризационные кривые катодного восстановления меди из сернокислого электролита, не содержащего специальных добавок, полученные в отсутствие сонохимической обработки (кривая 1) и при воздействии УЗ поля объемной мощностью 4–24 Вт·дм⁻³ (кривые 2–5). Анализ поляризационных зависимостей показал, что бестоковый потенциал поверхности образца независимо от наличия и условий УЗ обработки составлял около 0.33 В. При электролизе в стационарном режиме предельный ток диффузии для исследуемого электролита достигал $4 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$. Сонохимическая обработка за счет кавитационных явлений, интенсивного перемешивания электролита и как следствие снижения concentra-

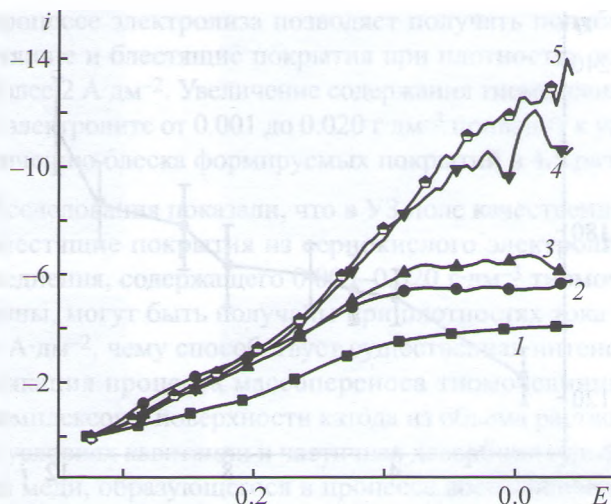


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые восстановления меди из сернокислого электролита меднения без добавления тиомочевины.

i — плотность тока ($\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$), E — потенциал (В); то же для рис. 5.

I — без наложения УЗ; мощность ультразвуковых колебаний ($\text{Вт} \cdot \text{дм}^{-3}$): 2 — 4, 3 — 8, 4 — 16, 5 — 24.

ционной поляризации способствует существенно ускорению катодного процесса. С увеличением мощности УЗ колебаний возрастает предельная плотность тока разряда ионов меди Cu^{2+} и уменьшается поляризуемость катода. Как видно из представленных данных, увеличение мощности УЗ поля от 4 до 24 Вт·дм⁻³ приводит к линейному росту предельного диффузионного тока от 4 до $13 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$.

Осцилляции тока, наблюдаемые на поляризационных кривых 2–5 при потенциалах отрицательнее 0.025 В (рис. 1), обусловлены, по-видимому, диффузионными ограничениями катодного процесса. Независимо от режимов электролиза в области потенциалов 0.330–0.025 В формируются гладкие компактные медные покрытия, а в при потенциалах отрицательнее 0.025 В (на предельном токе) — порошкообразные осадки.

Тест по ячейке Хулла показал, что в стационарных условиях качественные матовые медные покрытия формируются в интервале плотностей тока 0.5 – $3.5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$. С увеличением мощности УЗ колебаний наблюдается рост рабочих катодных плотностей тока, что объясняется интенсификацией процессов массопереноса ионов Cu^{2+} к поверхности катода из объема электролита. В УЗ поле мощностью 24 Вт·дм⁻³ рабочий диапазон катодных плотностей тока увеличивается до $12 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$. При этом установлено, что с ростом плотности тока от 1 до $12 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ наблюдает-

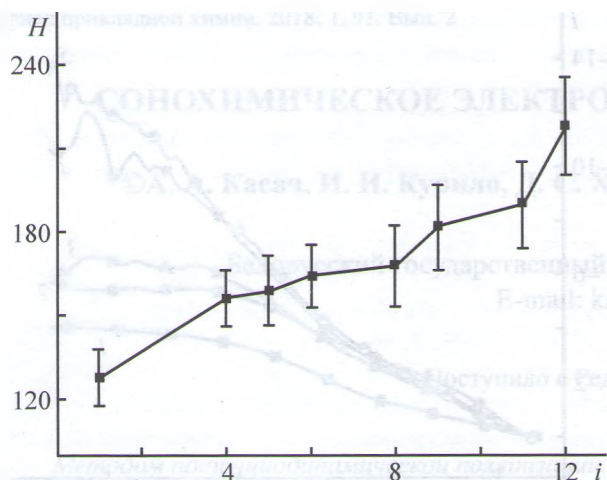


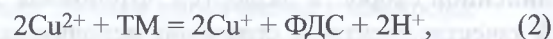
Рис. 2. Зависимость микротвердости H (HV) медных покрытий, полученных из сернокислого электролита меднения в УЗ поле при мощности 24 Вт·дм⁻³, от катодной плотности тока i (А·дм⁻²).

ся увеличение микротвердости формируемых медных покрытий (рис. 2). Так, при катодной плотности тока 1 А·дм⁻² микротвердость покрытия составляет 125 HV. Увеличение плотности тока до 8 А·дм⁻² приводит к незначительному возрастанию микротвердости на 35–40 HV. Резкий скачок значений микротвердости покрытий, полученных при катодных плотностях тока свыше 9 А·дм⁻², обусловлен тем, что в этих условиях осаждение ведется при токовой нагрузке, близкой к предельному диффузионному току (13 А·дм⁻²), что приводит к формированию покрытий с повышенными внутренними напряжениями. Полученные данные подтверждаются исследованиями структуры образцов.

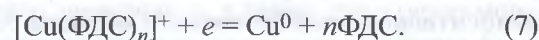
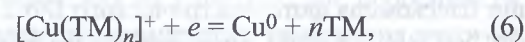
Анализ микрофотографий поверхности образцов, полученных с использованием сонохимической обработки (объемная мощность 24 Вт·дм⁻³), показал,

что в интервале катодных плотностей тока 1–8 А·дм⁻² формируются качественные покрытия с однородной мелкозернистой структурой (рис. 3, а, б). Однако при использовании токовой нагрузки, близкой к предельному диффузионному току (более 9 А·дм⁻²), формируются мелкозернистые рыхлые осадки (рис. 3, в).

С целью улучшения физико-механических свойств покрытий, а также повышения рассеивающей способности в электролит вводили добавку тиомочевины (ТМ). Присутствие тиомочевины в сернокислом электролите меднения приводит к образованию медно-тиомочевинных комплексов по следующему механизму [14–19]:



В результате окисления тиомочевины ионами Cu^{2+} по реакции (2) образуются ионы Cu^+ и формалин дисульфид (ФДС), вступающие в реакции комплексообразования. Полученные комплексные ионы Cu^{2+} и Cu^+ в дальнейшем участвуют в катодных процессах:



При содержании тиомочевины в количестве 0.001 г·дм⁻³ в стационарных условиях в интервале плотностей тока 0–1 А·дм⁻² формируются полублестящие медные покрытия. Повышение плотности тока более

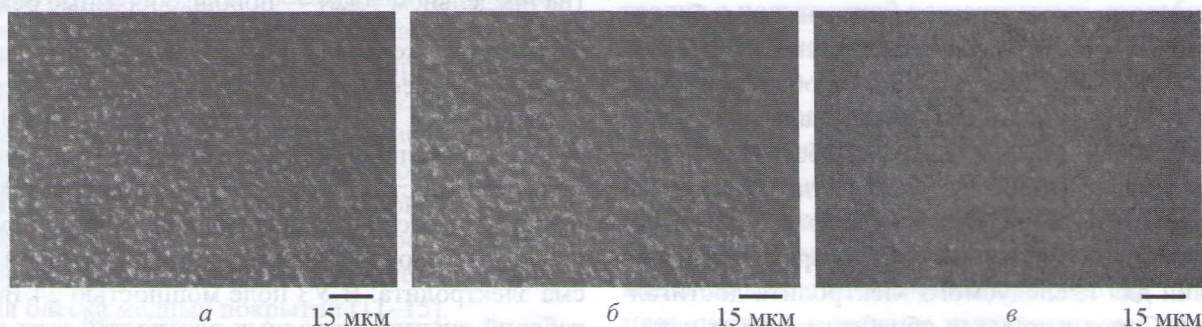
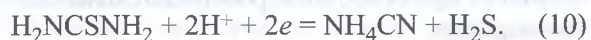


Рис. 3. Микрофотографии медных покрытий, полученных при катодной плотности тока 1 (а), 8 (б) и 12 А·дм⁻² (в) при сонохимической обработке с мощностью УЗ колебаний 24 Вт·дм⁻³.

1,5 А·дм⁻² приводит к формированию гладких матовых покрытий. Это связано с тем, что при повышении плотности тока на катоде преимущественно разряжаются акватированные ионы Cu²⁺:



Увеличение концентрации тиомочевины до 0,005 г·дм⁻³ в стационарных условиях способствует получению более блестящих покрытий, но только в узком интервале катодных плотностей тока (0,5–1,0 А·дм⁻²). Дальнейшее увеличение содержания исследуемой добавки в электролите приводит к вытеснению молекул воды из двойного электрического слоя, тем самым изменяя его состав [7]. Кроме того, тиомочевина имеет более низкую диэлектрическую проницаемость, чем вода, что приводит к уменьшению значений рабочих плотностей тока и формированию некачественных покрытий даже при низких катодных плотностях тока. Адсорбированная на поверхности электрода тиомочевина восстанавливается по реакции [20]



Полученный таким образом сероводород взаимодействует с ионами меди в приэлектродном слое, образуя сульфид меди, оказывающий ингибирующее действие на катодный процесс.

В таблице представлена зависимость характеристик внешнего вида медных покрытий, полученных при плотности тока 2 А·дм⁻² и УЗ воздействии, от концентрации тиомочевины. В отличие от стационарных условий использование сонохимической обработки в

процессе электролиза позволяет получать полублестящие и блестящие покрытия при плотностях тока более 2 А·дм⁻². Увеличение содержания тиомочевины в электролите от 0,001 до 0,020 г·дм⁻³ приводит к увеличению блеска формируемых покрытий в 4,5 раза.

Исследования показали, что в УЗ поле качественные блестящие покрытия из сернокислого электролита меднения, содержащего 0,003–0,020 г·дм⁻³ тиомочевины, могут быть получены при плотностях тока до 4 А·дм⁻², чему способствует существенная интенсификация процесса массопереноса тиомочевинных комплексов к поверхности катода из объема раствора в условиях кавитации и частичная десорбция сульфида меди, образующегося в процессе восстановления тиомочевины.

Микроскопические исследования полученных покрытий представлены на рис. 4. Из анализа поверхности образцов, полученных из сернокислого электролита без добавки тиомочевины (рис. 3, а и рис. 4, б), видно, что использование УЗ колебаний при электроосаждении меди не оказывает существенного влияния на морфологию формируемых покрытий. Введение в рабочий раствор тиомочевины способствует получению более мелкокристаллических осадков (рис. 4, а, в, г, е). При одинаковом составе электролита и токовой нагрузке наложение УЗ колебаний позволяет уменьшить размер зерен формируемых покрытий (рис. 4, а, в). При этом увеличение катодной плотности способствует росту более крупных кристаллов меди (рис. 4, в, г). Также установлено, что увеличение содержания тиомочевины в электролите приводит к существенному уменьшению размеров формируемых кристаллов (рис. 4, в, д, е) и ухудшению распределения меди на макропрофиле поверхности образцов (вставка рис. 4, д, е). Последнее можно объяснить

Внешний вид медных покрытий, полученных в УЗ поле мощностью 8 Вт·дм⁻³ при плотности тока 2 А·дм⁻², при различном содержании тиомочевины в электролите меднения

Содержание тиомочевины, г·дм ⁻³	Блеск, %	Внешний вид покрытия (визуальная оценка)
0	9	Матовое
0.001	44	Полублестящее
0.003	93	Блестящее
0.005	100	»
0.015	138	»
0.020	200	»

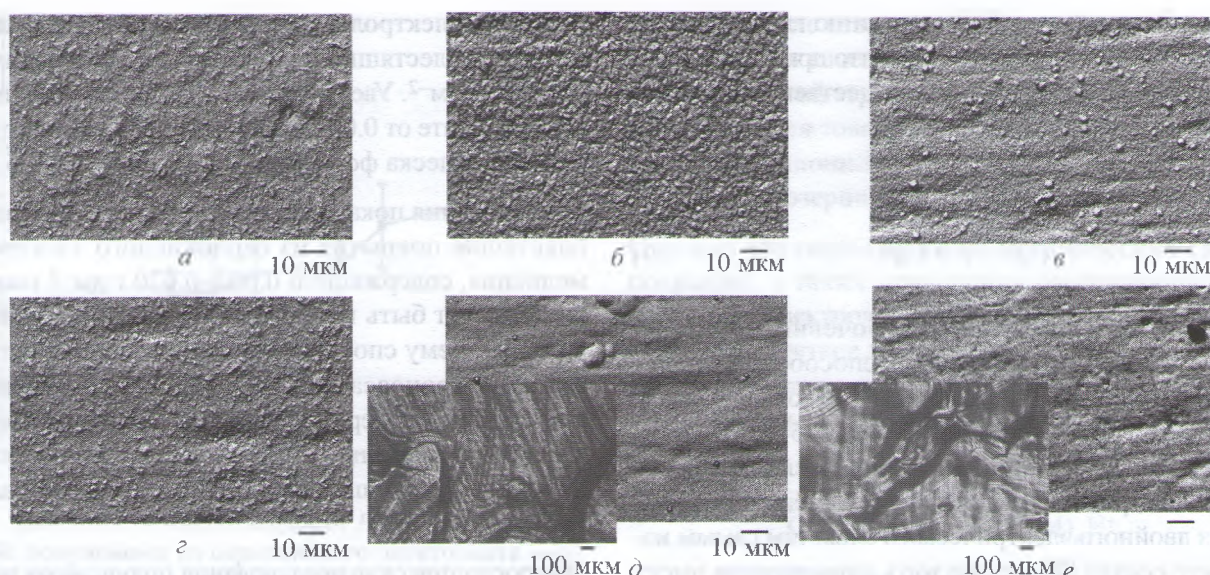


Рис. 4. СЭМ изображения медных покрытий, полученных при катодной плотности тока 2 (*а-в, д, е*) и 3 $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$ (*з*) в отсутствие УЗ обработки (*а*) и при наложении УЗ поля мощностью 8 $\text{Вт} \cdot \text{дм}^{-3}$ (*б-е*).

Содержание тиомочевины ($\text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$): *б* — 0; *а, в, з* — 0.003; *д* — 0.010; *е* — 0.020.

неравномерным разрушением под действием УЗ образующейся в процессе электролиза пленки сульфида меди(II).

Проведенные исследования позволили оптимизировать состав электролита и режимы электрохимического нанесения медных осадков. Наиболее качественные покрытия были получены в УЗ поле мощностью 8 $\text{Вт} \cdot \text{дм}^{-3}$ из сернокислого электролита, содержащего 0.003 $\text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$ добавки тиомочевины, при плотности тока 2 $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$.

Поляризационные исследования процесса катодного восстановления меди в сернокислом электролите, содержащем добавку тиомочевины в количестве 0.003 $\text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$, в отсутствие сонохимической обработки и при воздействии УЗ поля объемной мощностью 4–8 $\text{Вт} \cdot \text{дм}^{-3}$ представлены на рис. 5. Как видно из полученных зависимостей, в присутствии добавки наблюдается смещение катодных поляризационных кривых в область отрицательных значений потенциалов. Максимальный сдвиг потенциала (более 100 мВ) наблюдается при плотности тока 2 $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$. В отличие от электролита, не содержащего тиомочевины (рис. 1), в исследуемом электролите наложение УЗ поля способствует увеличению как поляризации, так и поляризуемости катода, тем самым увеличивая выравнивающую способность электролита. С увеличением мощности УЗ колебаний наблюдается увеличение поляризуемости катода (рис. 6, кривые 3, 4),

что способствует получению качественных медных покрытий при более электроотрицательных катодных потенциалах.

Данные поляризационных исследований хорошо согласуются с результатами определения рассеивающей способности (РС) электролита по металлу (рис. 6). Предварительные исследования показали, что в от-

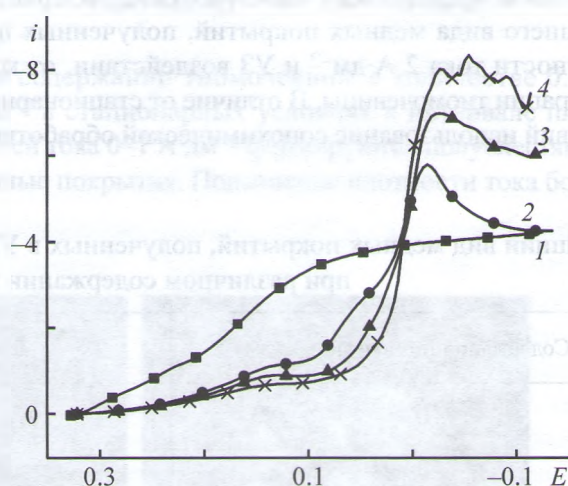


Рис. 5. Катодные поляризационные кривые восстановления меди из сернокислого электролита меднения без добавок (1) и дополнительно содержащего 0.003 $\text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$ тиомочевины (2–4).

1, 2 — без наложения УЗ; мощность ультразвуковых колебаний ($\text{Вт} \cdot \text{дм}^{-3}$): 3 — 4, 4 — 8.

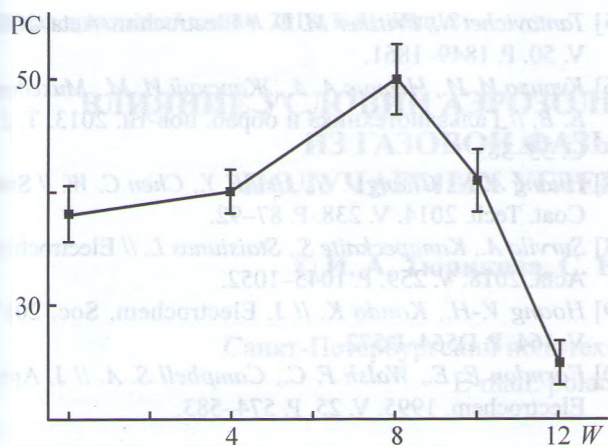


Рис. 6. Зависимость рассеивающей способности РС (%) сернокислого электролита меднения, содержащего $0.003 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ тиомочевины, от мощности УЗ поля W (Вт).

сутствие сонохимической обработки РС электролита без добавок и электролита, содержащего $0.003 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ тиомочевины, составила 20 и 39% соответственно, что обусловлено более высокой поляризуемостью катода. При увеличении мощности УЗ колебаний РС электролита изменяется немонотонно: в интервале $0\text{--}4 \text{ Вт} \cdot \text{дм}^{-3}$ практически не изменяется, а при мощности УЗ $4\text{--}8 \text{ Вт} \cdot \text{дм}^{-3}$ наблюдается ее резкий рост с максимумом 50% при $8 \text{ Вт} \cdot \text{дм}^{-3}$. Дальнейшее снижение РС объясняется уменьшением катодной поляризуемости, обусловленным разрушением медно-тиомочевинных комплексов в условиях кавитации.

Выводы

1. Сонохимическая обработка сернокислого электролита меднения, не содержащего специальных добавок, за счет интенсивного перемешивания, приводящего к снижению концентрационной поляризации, позволяет увеличить рабочие плотности тока до $12 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$. С увеличением мощности УЗ колебаний от 4 до $24 \text{ Вт} \cdot \text{дм}^{-3}$ наблюдается уменьшение поляризуемости катода и возрастание предельного диффузионного тока от 4 до $13 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$.
2. Анализ микрофотографий поверхности образцов, полученных из сернокислого электролита меднения, не содержащего специальных добавок, в условиях сонохимической обработки (объемная мощность $24 \text{ Вт} \cdot \text{дм}^{-3}$), показал, что качественные покрытия с однородной мелкозернистой структурой могут быть получены при катодных плотностях тока $1\text{--}8 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$. При этом с ростом плотности тока от 1 до $8 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$

наблюдается увеличение микротвердости формируемых покрытий от 125 до 165 НВ .

3. Введение в сернокислый электролит меднения $0.001\text{--}0.020 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ тиомочевины в условиях сонохимической обработки позволяет более чем в 4.5 раза увеличить блеск формируемых электрохимических покрытий и способствует формированию более мелкокристаллических осадков. Наиболее качественные покрытия получены в УЗ поле мощностью $8 \text{ Вт} \cdot \text{дм}^{-3}$ из сернокислого электролита, содержащего $0.003 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ добавки тиомочевины, при плотности тока $2 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$.

4. Поляризационные исследования показали, что сонохимическая обработка сернокислого электролита меднения, содержащего $0.003 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ тиомочевины, приводит к увеличению катодной поляризации и поляризуемости электрода, тем самым увеличивая выравнивающую способность электролита. С увеличением мощности УЗ колебаний наблюдается увеличение поляризуемости катода.

5. Определение рассеивающей способности по металлу сернокислого электролита меднения показало, что в присутствии тиомочевины наблюдается ее увеличение, обусловленное ростом поляризуемости катода. Сонохимическая обработка при мощности $8 \text{ Вт} \cdot \text{дм}^{-3}$ позволяет увеличить рассеивающую способность электролита до 50%. Дальнейшее увеличение мощности УЗ колебаний приводит к резкому снижению рассеивающей способности, обусловленному разрушением комплексных соединений меди.

Список литературы

- [1] Grujicic D., Pesic B. // *Electrochim. Acta*. 2002. V. 47. P. 2901–2912.
- [2] Hu C. C., Wu C.-M. // *Surf. Coat. Technol.* 2003. V. 176. P. 75–83.
- [3] Яскельчик В. В., Ананьев М. В., Останина Т. Н. и др. // *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2017. № 4. С. 53–61.
- [4] Данилов А. И., Молодкина Е. Б., Байтов А. А. и др. // *Электрохимия*. 2002. Т. 38. С. 836–847 (Danilov A. I., Molodkina E. V., Baitov A. A. et al. // *Russ. J. Electrochem.* 2002. V. 38. P. 743–753).
- [5] Данилов А. И., Молодкина Е. Б., Полукаров Ю. М. // *Электрохимия*. 2002. Т. 38. С. 732–742 (Danilov A. I., Molodkina E. V., Polukarov Yu. M. // *Russ. J. Electrochem.* 2002. V. 38. P. 825–835).
- [6] Vicenzo A., Cavallotti P. L. // *J. Appl. Electrochem.* 2002. V. 32. P. 743–753.
- [7] Zheng J., Chen H., Cai W. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2017. V. 164. P. D798–D801.

- [8] Pasquale M. A., Gassa L. M., Arvia A. // *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. P. 5891–5904.
- [9] Emekli U., West A. C. // *Electrochim. Acta*. 2009. V. 54. P. 1177–1183.
- [10] Portela A. L., Lacconi G. I., Teijelo M. L. // *J. Electroanal. Chem.* 2001. V. 495. P. 169–172.
- [11] Pena E. M., Roy S. // *Surf. Coat. Tech.* 2018. V. 339. P. 101–110.
- [12] Zhang W., Lu X., Luo J. // *J. Electrochem. Soc.* 2007. V. 154. P. D526–D529.
- [13] San Martin V., Sanllorente S., Palmero S. // *Electrochim. Acta*. 1998. V. 44. P. 579–585.
- [14] Kang M. S., Kim S.-K., Kim K., Kim J. J. // *Thin Solid Films*. 2008. V. 516. P. 3761–3766.
- [15] Tantavichet N., Pritzker M. D. // *Electrochim. Acta*. 2005. V. 50. P. 1849–1861.
- [16] Курило И. И., Черник А. А., Жарский И. М., Михедова Е. В. // *Гальванотехника и обраб. пов-ти*. 2013. Т. 21. С. 33–38.
- [17] Huang A. N., Chang J. N., Hsu F. Y., Chen C. W. // *Surf. Coat. Tech.* 2014. V. 238. P. 87–92.
- [18] Survila A., Kanapeckaite S., Staisiunas L. // *Electrochim. Acta*. 2018. V. 259. P. 1045–1052.
- [19] Hoang V.-H., Kondo K. // *J. Electrochem. Soc.* 2017. V. 164. P. D564–D572.
- [20] Farndon E. E., Walsh F. C., Campbell S. A. // *J. Appl. Electrochem.* 1995. V. 25. P. 574–583.