

Л.К. Кушнер, ст. науч. сотр.,  
И.И. Кузьмар, канд. техн. наук,  
А.А. Хмыль, проф., д-р техн. наук,  
И.П. Белоцкий, магистрант,  
А.М. Гиро, канд. физ.-мат. наук  
БГУИР, Минск

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА РЕВЕРСИРОВАННОМ ТОКЕ

Проблема выравнивания металлизации на поверхности печатных плат и в отверстиях особенно обострилась с появлением печатных плат с высоким соотношением толщины платы и диаметра отверстий, когда изменяются требования, предъявляемые к распределению скорости осаждения: необходимость обеспечения преимущественного осаждения металла в отверстиях с одновременным замедлением осаждения на участках с большим градиентом плотности тока (микровыступы, края отверстий), а также бокового разрастания осадка по поверхности диэлектрика. Для этого электролит должен обладать высокой рассеивающей и положительной выравнивающей способностью, что обеспечивается присутствием специальных добавок, которые создают барьерный слой в местах наибольших градиентов, т.е. на поверхности и в углах, замедляя там осаждение металла, наращивание происходит в углублениях, что приводит к выравниванию поверхности.

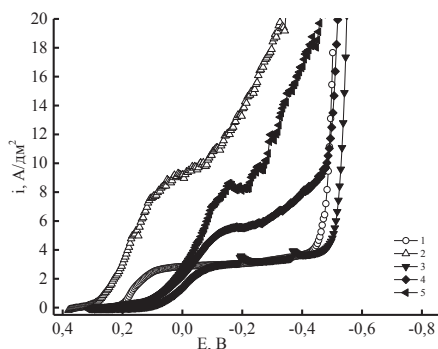
При металлизации глубоких отверстий наиболее эффективно использование реверсированного тока с анодным стравливанием металла при обратном импульсе на больших градиентах тока, то есть именно там, где произошло большое наращивание при прямом токе.

Исследованы закономерности процесса электрохимического меднения в условиях стационарного и нестационарного электролиза в сульфатном электролите, содержащем 70-80 г/л сульфата меди, 170-180 г/л серной кислоты и 0,04-0,06 г/л хлористого натрия. Для улучшения качества покрытий, повышения рассеивающей и выравнивающей способности электролита использовали комплексную добавку, включающую смачиватель, блескообразователь и выравниватель.

Для снятия катодных поляризационных кривых в нестационарных условиях одновременно регистрировались минимальное  $E_{min}$  и максимальное  $E_{max}$  значения катодного

потенциала с помощью импульсного потенциостата-гальваностата «Elins P-45X».

Введение в электролит добавки приводит к повышению катодной поляризации процесса электроосаждения и сдвигу поляризационной кривой в электроотрицательную сторону (рисунок 1). Перемешивание электролита увеличивает предельный ток и лишь незначительно уменьшает поляризацию в отличие от электролита без добавки.



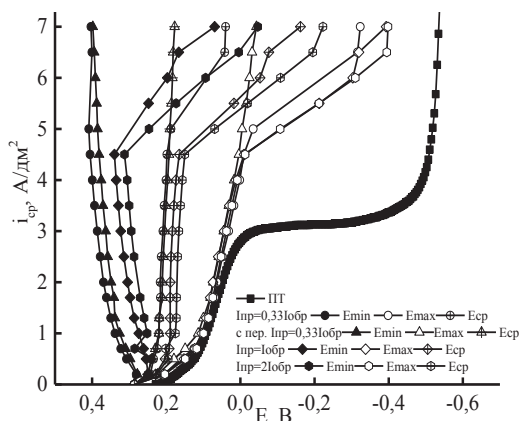
**Рисунок 1 – Вольтамперные характеристики процесса меднения в электролите с добавкой: 1,2 - без доб.; 3-5 - с доб.; 1,3 – без перемешивания; 4 – с перемешиванием; 7 – с интенсивным перемешиванием**

Адсорбируясь на поверхности катода с образованием пассивирующего слоя в присутствии ионов хлора, смачиватель (полиэтиленгликоль) затрудняет разряд ионов меди и способствует формированию плотных мелкокристаллических осадков.

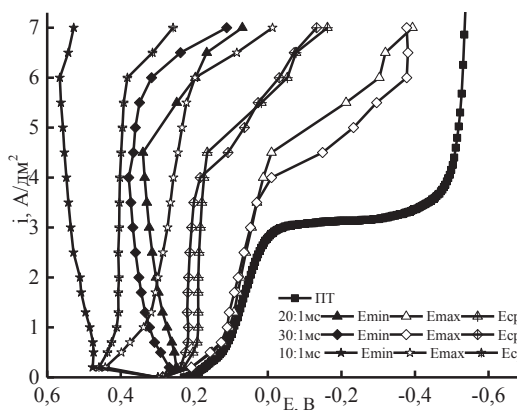
Ускоритель, а также продукты его разложения в процессе электролиза, облегчает разряд ионов меди и снижает катодную поляризацию за счет каталитического стимулирования процесса адсорбции ионов меди промежуточными комплексами. Усложнение поверхности, например, наличием отверстий, приводит к изменению механизма действия добавок. Высокая скорость диффузии и медленная абсорбция молекул ускорителя позволяют ему легко проникать в отверстия и повышать скорость разряда ионов меди. Молекулы смачивателя пассивируют преимущественно внешнюю часть окон, что приводит к осаждению снизу-вверх. Выравниватель, накапливаясь преимущественно возле отрицательно заряженных участков с наибольшей напряженностью электрического поля на катоде (в верхних углах и на выступах поверхности), подавляет осаждение меди, деактивирует молекулы ускорителя на поверхности и приводит к выравниванию поверхности [1].

Реверсированный ток вызывает деполяризацию процесса осаждения (рисунки 2, 3) [2]. Даже значения  $E_{max}$  меньше значения потенциала при стационарном электролизе при одинаковой средней плотности тока. Наблюдается увеличение второго предельного тока, возрастающего с повышением плотности обратного тока, при этом кривая  $E_{min}(I)$  смещается в электроположительную сторону. Размах ( $E_{max}-E_{min}$ ) колебаний возрастает с увеличением обратного тока.

Повышение частоты реверсированного тока приводит к росту величины предельного тока, деполяризации процесса и сужению размаха колебаний поляризации (рисунок 3). При снижении частоты реактивная проводимость электрода уменьшается, емкостной ток также уменьшается, возрастает фарадеевская составляющая тока, что и вызывает увеличение максимального значения и размаха поляризации.



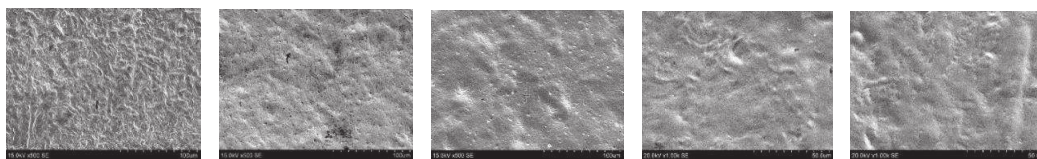
**Рисунок 2 – Поляризационные кривые процесса меднения на реверсированном токе,  $\tau_{пр}:\tau_{обр}=20:1$  мс**



**Рисунок 3 – Влияние длительности прямого импульса на катодную поляризацию осаждения меди,  $I_{пр}=3I_{обр}$**

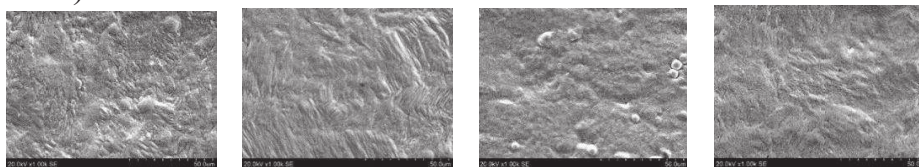
Важным преимуществом импульсного электролиза является возможность изменять мгновенные плотности тока в рамках предельного тока, а соответственно, и мгновенные значения электродного потенциала, которые и определяют ход электродного процесса. При этом необходимые значения потенциала достижимы при средней плотности тока, не превышающей его предельной величины, что невозможно при стационарном электролизе.

Введение в электролит выравнивающей добавки приводит к формированию блестящих осадков со сглаженной поверхностью (рисунок 4).



а-электролит без доб.,  $i=2 \text{ А/дм}^2$ ; б- $i=2 \text{ А/дм}^2$ ; в- $i=3 \text{ А/дм}^2$ , с перемешиванием; г- $i=3 \text{ А/дм}^2$ , с УЗК,  $I=0,58 \text{ Вт/см}^2$ ; д- $i=3 \text{ А/дм}^2$ , с УЗК,  $I=0,95 \text{ Вт/см}^2$   
**Рисунок 4 – Влияние выравнивающей добавки и условий электролиза на морфологию поверхности медных покрытий**

Перемешивание электролита позволяет повысить рабочую плотность тока до  $4 \text{ А/дм}^2$ , аналогичное воздействие оказывает ультразвук. При электроосаждении на импульсном реверсированном токе формируются однородные блестящие пластичные покрытия (рисунок 5).



**Рисунок 5 – Морфология поверхности медных осадков, полученных при различных параметрах реверсированного тока**

Рассеивающая способность по току (РСт) электролита меднения с комплексной выравнивающей добавкой составила 53,85-70,17 % (таблица). При электроосаждении на реверсированном токе РСт изменялась от 58,6 до 80,9 %. Высокие значения РСт показывают перспективность использования электролита и реверсированного тока при металлизации печатных плат.

**Таблица 1 Влияние условий электролиза на рассеивающую способность электролита меднения с выравнивающей добавкой**

РТ, $\tau_{пр}:\tau_{обр}$ , мс	$i_{ср}, i_{пр}:i_{обр}$ , $\text{А/дм}^2$	РСт, %	РТ, $\tau_{пр}:\tau_{обр}$ , мс	$i_{ср}, i_{пр}:i_{обр}$ , $\text{А/дм}^2$	РСт, %
ПТ	0,5	62,77	100:10	2	62,48
	1	62,35	1000:100	2	66,82
	2	70,17	200:20	2	67,13
	3	53,85	5:1	2	68,20
10:1	2	65,07	2:0,1	2	61,03
20:1	2	73,36	20:1	2:4	68,38
20:1	3	50,62	20:1	2:6	80,95
30:1	2	62,00	20:1	2,5:6,5	67,64
1:0,1	2	66,88	220:20	4:4	58,92

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кушнер, Л.К. Электрохимическое осаждение меди при формировании TSV-межсоединений интегральных схем / Л.К. Кушнер, А.А. Хмыль, И.И. Кузьмар, Л.И. Степанова, С.К. Лазарук, А.В. Долбик // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. - 2016, Ч. 4, – С. 211-213.

2. Кушнер, Л.К. Электрохимическое заполнение TSV-отверстий на реверсированном токе / Л.К. Кушнер, Л.И. Степанова, И.И. Кузьмар, А.А. Хмыль, С.К. Лазарук, А.В. Долбик // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2018, Т. 18, № 1, – С. 179–182.

А. Н. Мурашкевич<sup>1</sup>, З. А. Новикова<sup>2</sup>, М. С. Новицкая<sup>1</sup>,  
О. А. Алисиенок<sup>1</sup>, Е. И. Драчиловская<sup>1</sup>, М. И. Симченко<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет, Минск,  
<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАНБ  
[man@belstu.by](mailto:man@belstu.by)

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩИЕ НАПОЛНИТЕЛИ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ДИСПЕРСИЙ

Среди неорганических наполнителей электрореологических дисперсий (ЭРД) нанодисперсные титансодержащие материалы представлены аморфным диоксидом титана, содержащим координационно и химически связанную воду в виде поверхностных гидроксильных групп, которые в основном и определяют его электрореологическую эффективность. Как и некоторые другие водосодержащие материалы, он характеризуется ухудшением электрореологических свойств при повышенных температурах. Другим представителем группы титансодержащих материалов является модифицированный нанодисперсный диоксид титана, электрореологическая активность которого обусловлена формированием при термической обработке различного рода дефектов [1]. Одним из современных актуальных направлений улучшения свойств титансодержащих материалов как наполнителей ЭРД являются поиски условий синтеза, обеспечивающих получение диоксида титана или титанатов в виде нанотрубок, нановолокон, кактусообразных микросфер, особая морфология которых позволяют заметно увеличить их электрореологическую эффективность [2].

Объектами исследования являлись модифицированный нанодисперсный диоксид титана (модификаторы – Al +Pb +P) и