

2. Хлебинская А.С., Милешко Л.П., Королева А.И. Анализ экологичности электролитов для анодного окисления металлов и полупроводников // Технологии техносферной безопасности, 2015, № 4(62).

3. Сорокин И.Н., Сеченов Д.А., Милешко Л.П., Королев А.Н. Методические указания по изучению курса «Физико-химические процессы в технологии радиоэлектронных средств и микроэлектроники» по теме: «Электрохимические технологические процессы». Ч.III. Электролитическое осаждение металлов. – Таганрог: Изд-во: ТРТИ, 1988.– 67 с.

4. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник в 2-х томах под ред. М.А. Шлугера. – М.: Машиностроение, 1985 - 240 с.

А.А. Косарев, А.А. Калинкина,
А.Ф. Жуков, Т.А. Ваграмян
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва,
alex_221_93@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ В СКВОЗНЫХ ОТВЕРСТИЯХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Равномерная металлизация сквозных отверстий печатных плат может достигаться при использовании сернокислых электролитов с добавками и высоким содержанием серной кислоты при постоянном токе [1] и в реверсных режимах [2]. В настоящей работе по методике, описанной в [3], проведена оценка возможности повышения рассеивающей способности сернокислого электролита меднения в ячейке Херинга-Блюма в реверсном режиме с прямоугольными импульсами тока при частотах ~0,6; 5; 10; 50 Гц, в том числе при использовании добавок (таблица 1).

Таблица 1 Составы электролитов

Компоненты электролитов	Концентрация компонентов	
	1	2
CuSO ₄ *5H ₂ O, г/л	60	60
H ₂ SO ₄ , г/л	230	230
NaCl, мг/л	-	120
FeSO ₄ *7H ₂ O, г/л	-	0,5
Cupracid TP Leveller, мл/л	-	20
Cupracid Brightner, мл/л	-	2

Применение реверсного тока в отсутствие добавок позволяет незначительно увеличить рассеивающую способность электролита на ~5-6% по сравнению с режимом постоянного тока (рис. 1). Небольшой эффект реверса тока может быть обусловлен тем, что величины поляризуемости dE/di для катодной и анодной поляризационных кривых при средней рабочей плотности тока $|i|$ 0,5 А/дм² в электролите без добавок близки и составляют соответственно 3,74 и 3,03 (В·см²)/А (рис. 2). Применение добавок позволяет не только повысить катодную поляризацию на ~200 мВ, но и приводит к возрастанию катодной поляризуемости до 6,5 (В·см²)/А по сравнению с наблюдаемой для анодного направления — 3,46 (В·см²)/А. Наибольшей оказалась величина рассеивающей способности электролита с добавками для реверсного режима с частотой ~50 Гц — 30 % (рис. 1). в этих условиях были получены гладкие блестящие покрытия.

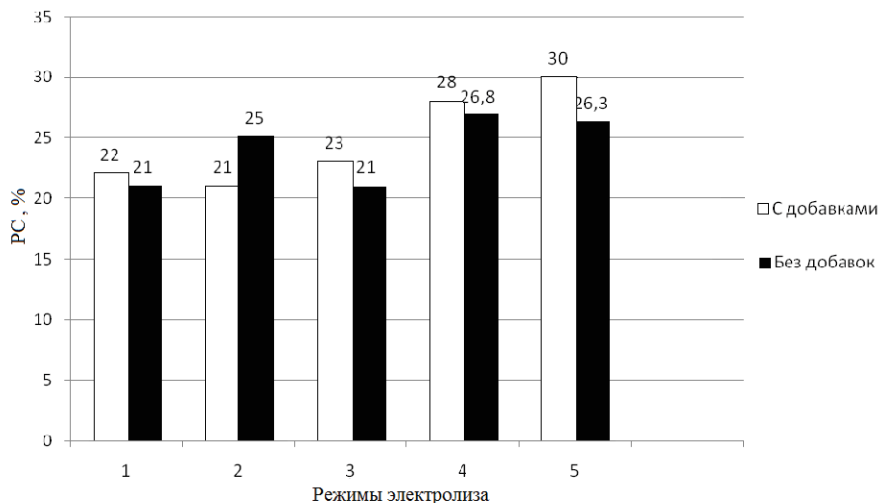


Рисунок 1 Рассеивающая способность электролита меднения с добавками и без них при постоянном токе (1) и в импульсных режимах (2-5): 2 - $t_k = 1$ с, $t_a = 0,6$ с; ~0,6 Гц; 3 - $t_k = 200$ мс, $t_a = 10$ мс; ~5 Гц; 4 - $t_k = 100$ мс, $t_a = 5$ мс; ~10 Гц; 5 - $t_k = 20$ мс, $t_a = 1$ мс; ~50 Гц. Плотность тока $i_k = 1$ А/дм², $i_a = 1$ А/дм²

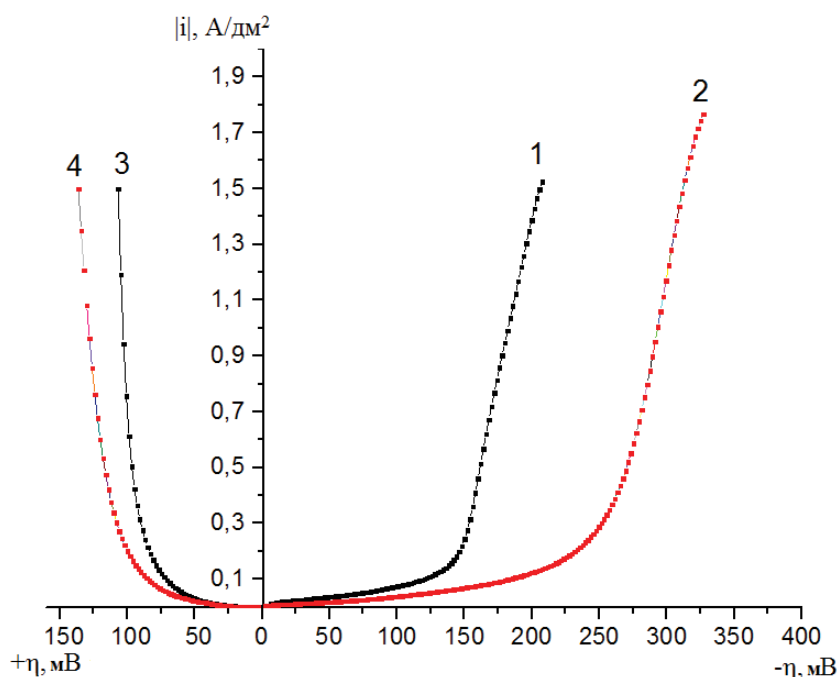


Рисунок 2. Катодные (1,2) и анодные (3,4) потенциодинамические кривые, записанные со скоростью 2 мВ/с: 1, 3- электролит без добавок; 2, 4- электролит с добавками

На основании полученных результатов в настоящей работе для металлизации сквозных отверстий диаметра 0,4 мм в образцах фольгированного диэлектрика толщиной 1,56 мм в качестве основного реверсного режима был выбран реверс тока с частотой ~50 Гц. С целью усиления положительного влияния реверса на рассеивающую способность электролита амплитуду обратного импульса согласно рекомендациям [4] увеличили до 3 А/дм². Для уменьшения вклада ограничений массопереноса в скорость осаждения меди внутри отверстий осуществляли покачивание катодной штанги в горизонтальном направлении с частотой 30 мин⁻¹ и амплитудой 2,5 см. Равномерность распределения электроосажденной меди оценивали как отношение толщины покрытия в середине отверстия к наружной (относительная толщина осадка в %). Толщину покрытия определяли по микрофотографиям поперечных шлифов (рис. 3).

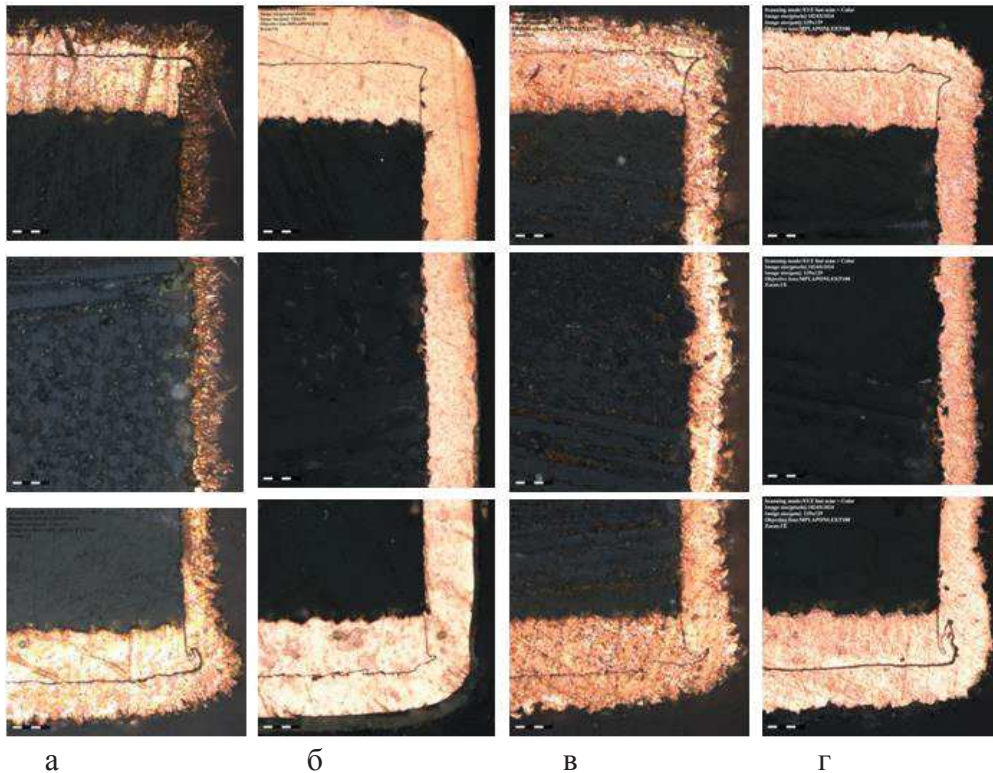


Рисунок 3. Микрофотографии сквозных отверстий диаметра 0,4 мм ($\times 2000$) при следующих условиях электроосаждения меди: а – электролит 1, $i_k = 1$ А/дм²; б – электролит 2, $i_k = 1$ А/дм²; в – электролит 1, частота реверса тока ~ 50 Гц; г – электролит 2, частота реверса тока ~ 50 Гц

В фоновом растворе равномерность распределения меди заметно улучшается при реверсировании тока по сравнению с режимом постоянного тока: от ~ 70 до ~ 100 % (таблица 2). В этих условиях получают шероховатые покрытия. В присутствии комплекса добавок поверхность электроосажденной меди заметно сглаживается, особенно в режиме постоянного тока. Относительная толщина покрытия составляет около 100 %.

Таблица 2 Распределение осадка меди в отверстиях диаметра 0,4 мм

Режимы электролиза				Добавки	Распределение меди, %
t_k , мс	t_a , мс	i_k , А/дм ²	i_a , А/дм ²		
–	–	1	–	–	70
–	–	1	–	+	99
20	1	1	3	+	94
20	1	1	3	–	113

Таким образом, формирование равномерного слоя меди внутри сквозных отверстий печатных плат диаметра 0,4 мм в данных условиях перемешивания достигается при электроосаждении меди из раствора с добавками как в условиях постоянного тока, так и в реверсном режиме. Обнаружено, что реверсирование тока в фоновом растворе с высокой концентрацией серной кислоты также позволяет обеспечить получение равномерного, но несколько шероховатого покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jing Xiang, Shouxu Wang, Ling Li. Electrochemical factors of levelers on plating uniformity of through-holes: simulation and experimentes // Journal of the electrochemical society. 2018. 165 (9). P. 359-365.

1. Wang Z.X., Wang S., Yang Z., Wang Z.L. Influence of additives and pulse parameters on uniformity of through-hole copper plating // Transactions of the Institute of metal finishing. 2010. V. 88. № 5. P. 272-276.

2. Косарев А.А., Калинкина А.А., Ваграмян Т.А., Серов А.Н., Некрасова Н.Е., Кругликов С.С. Исследование влияния параметров импульсного реверсивного тока и состава раствора на рассеивающую способность электролита меднения // Гальванотехника и обработка поверхности. 2017. том 25. № 2. С. 41-47.

3. Кругликов С.С., Некрасова Н.Е. Прогнозирование влияния реверса тока на распределение металла на катодной поверхности. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. №23. С.34-38.

Чернышев А.А.^{1,2}, Новиков А.Е.^{1,2}, Шмыгалев А.С.^{1,2},
Исаков А.В.^{1,2}, Зайков Ю.П.^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург,

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ РЕНИЕВОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

В настоящее время рениевые покрытия получают исключительно из расплавов солей различного состава [1, 2]. Рений, полученный из расплавов солей, имеет крупнокристаллическую структуру, что негативно влияет на сплошность покрытия сложнопрофилированных изделий. Рений осажденный из водных растворов имеет мелкокристаллическую структуру, кроме того водные растворы имеют большую рассеивающую способность, что