

УДК 621.357.7

Л.К. Кушнер¹, ст. науч. сотр.,
И.И. Кузьмар¹, канд. техн. наук,
Т.В. Богдашич², нач. отдела,
Д.Ю. Гульпа¹, аспирант

¹БГУИР, Минск

²ОАО «Минский часовой завод», Минск

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Процессы металлизации отверстий являются неотъемлемой частью производства печатных плат и от качества их выполнения в значительной степени зависит надежность изделий. В числе основных требований, предъявляемым к электролитам, используемым для металлизации печатных плат, является высокая рассеивающая и положительная выравнивающая способность, обеспечение высокой пластичности покрытий.

В работе исследовано влияние состава электролита меднения, ультразвука и нестационарных режимов электролиза на физико-химические закономерности процесса меднения.

Для решения проблемы неравномерного распределения металлизации в отверстиях и на поверхности, обусловленного неоднородностью распределения плотности тока, использовали выравнивающие добавки, которые создают барьерный слой на поверхности и в углах, ингибируют там осаждение и ускоряют рост меди в углублениях, и импульсный электролиз, позволяющий управлять электродными процессами, структурой и свойствами покрытий.

Электроосаждение медных покрытий проводили при комнатной температуре в сульфатном электролите, содержащем 80 г/л сульфата меди, 180 г/л серной кислоты, 0,05 г/л хлористого натрия. Для повышения рассеивающей способности электролита и осаждения блестящих пластичных покрытий в электролит вводили комплексную добавку, включающую смачиватель, блескообразователь и выравниватель. Электроосаждение проводили при комнатной температуре.

Исследование методом вольтамперометрии кинетических закономерностей электрохимического меднения показало, что введение в электролит выравнивающей добавки приводит к повышению перенапряжения выделения меди. Смачивающий и

выравнивающий компоненты добавки, адсорбируясь на поверхности катода, затрудняют разряд ионов меди, сдвигая поляризационную кривую в электроотрицательную сторону, не уменьшая при этом величину предельного тока (рисунок 1). Перемешивание электролита увеличивает предельный ток (в 2-3 раза в зависимости от интенсивности перемешивания).

Смачиватель, адсорбируясь на поверхности катода с образованием пассивирующего слоя, подавляет осаждение меди, причем торможение катодного процесса усиливается с увеличением концентрации ионов хлора. Это способствует формированию мелкокристаллических осадков с более равномерным распределением по поверхности за счет улучшения условий массопереноса.

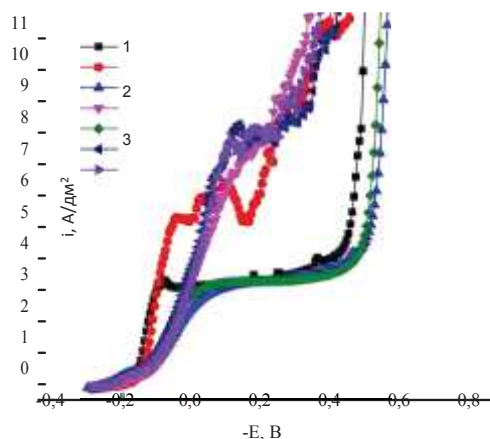


Рисунок 1 – Вольтамперная характеристика процесса меднения: 1,2 - без добавок; 3-4 - с добавкой; 5-7-с двойной добавкой; 1,3,5 – без перемешивания; 2,4,6 – с перемешиванием; 7 – с интенсивным перемешиванием

Блескообразователь облегчает разряд ионов меди, значительно повышает предельный ток и снижает перенапряжение за счет каталитического стимулирования адсорбции ионов меди промежуточными комплексами.

Выравнивающая добавка затрудняет осаждение меди на углах и выступах поверхности, способствуя ее выравниванию и формированию блестящих осадков со сглаженной поверхностью ($R_a=24,997$ и $3,23857$ нм, $R_z=144,798$ и $20,5569$ нм для электролита без добавки и с добавкой соответственно) (рисунок 2) в широком интервале плотности тока ($1-4$ А/дм²).

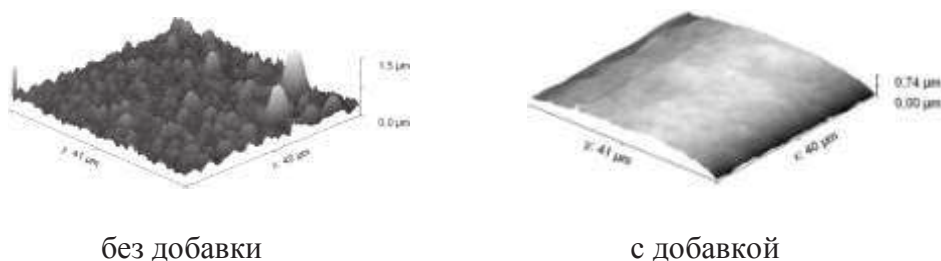


Рисунок 2 – АСМ-снимки поверхности медных осадков, $i=2 \text{ A/дм}^2$

Для выравнивания металлизации на поверхности платы и в узких длинных отверстиях использовали электролиз на реверсированном токе в присутствии выравнивающих добавок. 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».

Реверсированный ток вызывает деполяризацию катодного процесса (рисунки 3, 4) [2]. С повышением плотности обратного тока наблюдается увеличение диффузионного предельного тока, при этом кривая $E_{min}(I)$ смещается в электроположительную сторону и возрастает размах ($E_{max}-E_{min}$) колебаний.

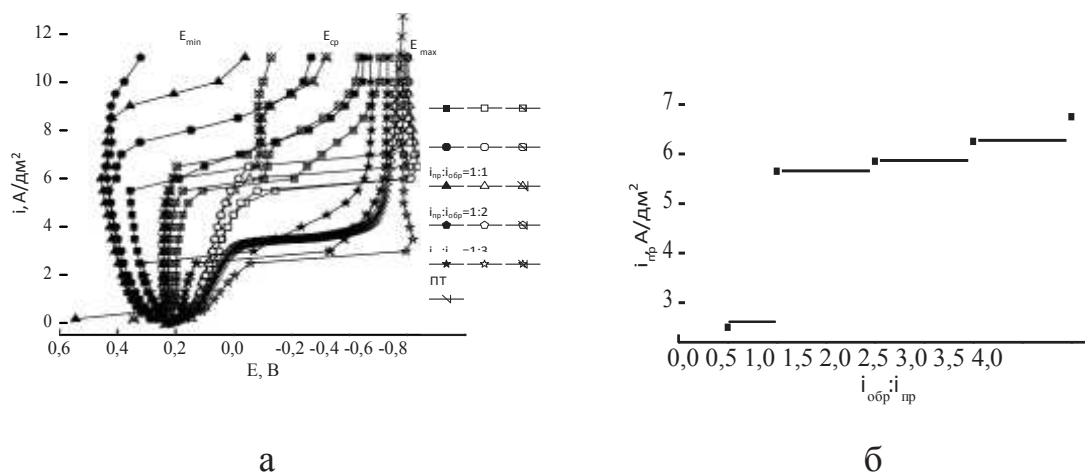


Рисунок 3 – Влияние соотношения плотностей прямого и обратного тока на кинетику процесса меднения (а) и величину предельного тока (б),
 $\tau_{пр}: \tau_{обр} = 20:1 \text{ мс}$

Уменьшение длительности прямого импульса от 50 до 5 мс при постоянном значении обратного импульса приводит к повышению величины предельного тока и деполяризации процесса (рисунок 4).

Таким образом, в пределах предельного тока можно существенно изменять мгновенные плотности тока и значения потенциала, при которых и происходит осаждение, что невозможно на постоянном токе.

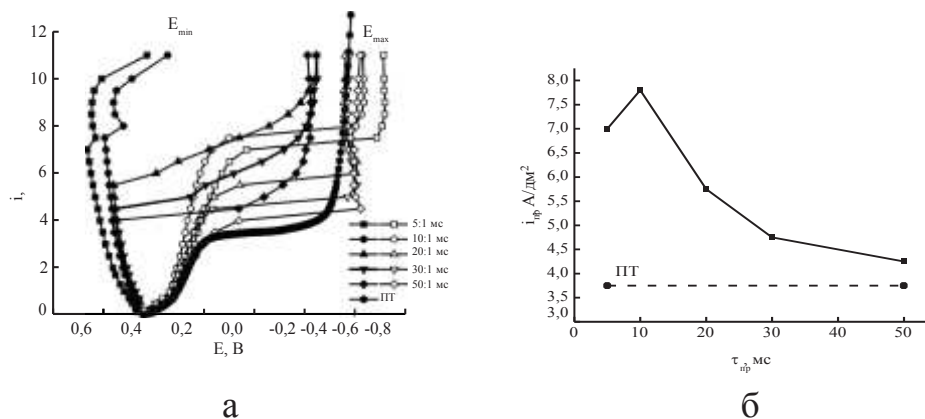


Рисунок 4 – Влияние длительности прямого импульса при $\tau_{обр}=1$ мс на поляризационную характеристику (а) и величину предельного тока (б)

Перемешивание электролита и соноэлектрохимическое осаждение значительно увеличивает предельный ток и позволяет интенсифицировать процесс электролиза (рисунок 5).

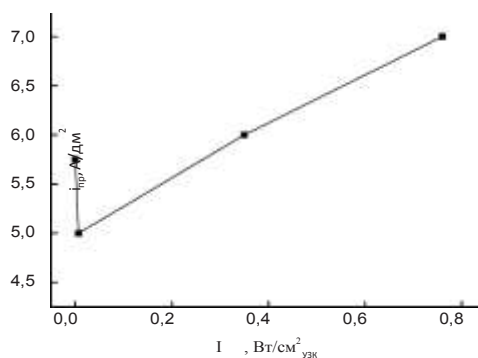


Рисунок 5 – Зависимость величины предельного тока от интенсивности ультразвука

Методом гальваностатических включений исследована начальная стадия процесса электрокристаллизации на чужеродной подложке медных покрытий из сульфатного электролита в зависимости от условий электролиза и рассчитаны параметры процесса зародышеобразования медных осадков на постоянном и реверсированном токе (рисунок 5).

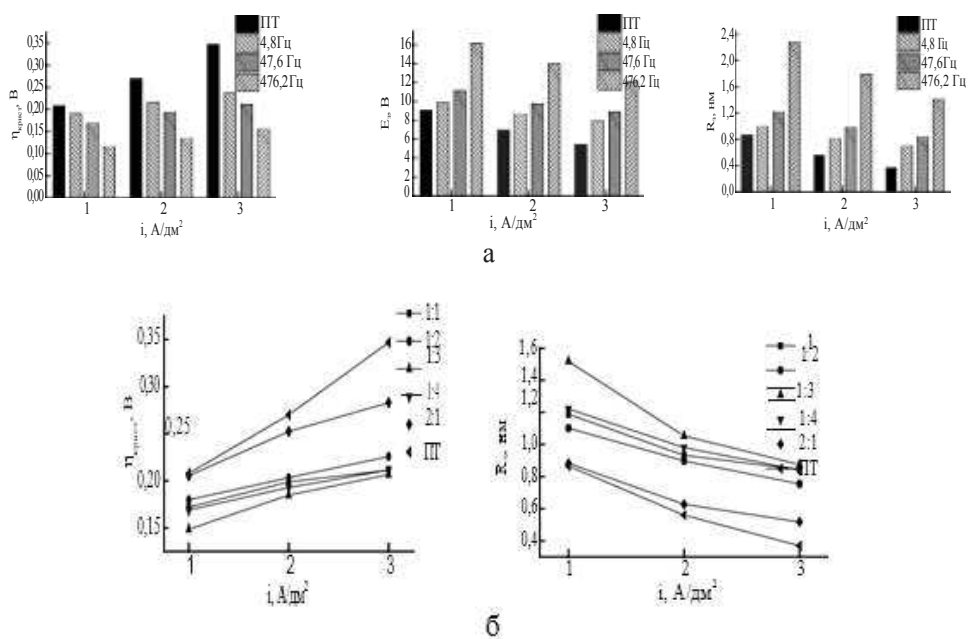


Рисунок 5 – Влияние частоты реверсированного тока при $I_{пр}=I_{обр}=2 \text{ А/дм}^2$ (а) и соотношения прямого и обратного тока (б) на параметры процесса зародышеобразования медных осадков, коэффициент заполнения 1,1

Результаты исследования кинетических закономерностей и процесса зародышеобразования позволяют установить взаимосвязь между условиями формирования, структурой и механизмом электрокристаллизации медных покрытий.