

Косарев А.А., Калинин А.А., Серов А.Н., Ваграмян Т.А.  
(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия)

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК И УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ И ШЕРОХОВАТОСТЬ МЕДИ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Процесс электроосаждения меди из сернокислых электролитов при формировании медных проводящих слоев на поверхности и в сквозных отверстиях печатных плат остается актуальной задачей. Существенный вклад в надежность современных электронных устройств вносят морфология и шероховатость медного слоя. При высоких частотах электрического сигнала так называемый «скин-эффект» приводит к существенному уменьшению глубины проводящего слоя, что в условиях значительной шероховатости поверхности вызывает ослабление или потерю сигнала [1].

Существуют различные способы, улучшающие равномерность распределения медных покрытий печатных плат. Известно, что некоторые органические и неорганические добавки положительно влияют на морфологию и мелкозернистость медных осадков, улучшают микро- и макрораспределение меди [2], позволяют образовывать равномерный слой меди в устье отверстия [3]. Действие добавок в ряде случаев усиливается при ламинарном течении электролита сквозь отверстия, что достигается покачиванием печатных плат в процессе нанесения покрытия. Реверсирование тока в процессе электроосаждения оказывает воздействие на равномерность распределения покрытия внутри отверстий и с наружной стороны платы [4].

В работе рассмотрено влияние условий электроосаждения на распределение меди и морфологию поверхности как в присутствии ингибирующих добавок, так и в их отсутствии в отверстиях различного диаметра.

Таблица 1 Составы электролитов

Компоненты электролитов	Концентрация компонентов	
	1	2
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , г/л	60	60
$\text{H}_2\text{SO}_4$ , г/л	230	230
$\text{NaCl}$ , мг/л	-	120
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , г/л	-	0,5
Комплекс добавок, мг/л	-	22

Электроосаждение меди на образцы печатных плат со сквозными отверстиями различного диаметра проводили при постоянном токе  $1 \text{ А/дм}^2$  и в реверсном режиме при частоте 50 Гц (таблица 2). При реверсировании тока соотношение времени прямого и обратного импульсов  $t_k:t_a$  составляло 20 мс:1 мс, с амплитудой  $i_k=1$  и  $i_a=3 \text{ А/дм}^2$  соответственно.

Таблица 2 Условия электроосаждения образцов

№ образца	Режим электроосаждения	Покачивание	Добавки
1	Постоянный ток	–	–
2	Реверс тока	–	–
3	Постоянный ток	–	+
4	Реверс тока	–	+
5	Постоянный ток	+	–
6	Реверс тока	+	
7	Постоянный ток	+	+
8	Реверс тока	+	+

По данным поляризационных измерений (рис.1), в присутствии комплексной добавки наблюдается существенное увеличение катодной поляризации до  $\sim 150$  мВ, что может быть связано с ингибирующим действием на процесс электроосаждения медных покрытий [5].

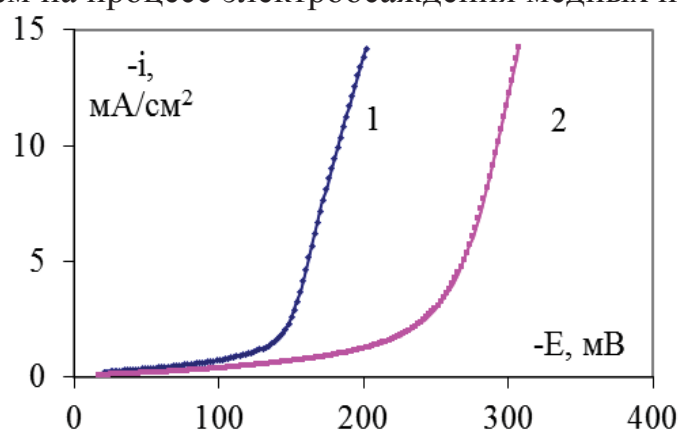


Рис.1. Катодные потенциодинамические кривые со скоростью 2 мВ/с: 1–в электролите 1; 2 –в электролите 2 с добавкой.

По результатам измерения шероховатости в соответствии с ГОСТ Р ИСО 4287-2014, высота неровностей наружной поверхности и внутри отверстий  $R_z$  в присутствии добавок и без них варьируется в пределах  $\sim 15$  мкм, как в случае естественной конвекции, так и при покачивании катодной штанги. Однако морфология осадков меди, полученных в условиях постоянного тока из фонового раствора и в присутствии добавок, заметно отличается. Различия в морфологии хорошо видны на фрагментах профилограмм длиной 1 мм (рис. 2). В отсутствие добавок кристаллический микрорельеф наружной поверхности образца носит нерегулярный характер и образован совокупностью микронеровностей шириной не более 15-20 мкм (рис. 2а). В присутствии добавок покрытия получают заметно более гладкими (рис. 3б, 4в), формируется пологий микрорельеф, ширина неровностей увеличивается до 50-200 мкм (рис. 2б).

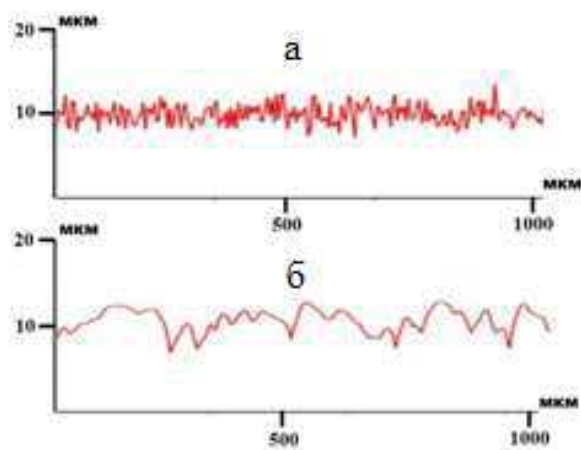


Рисунок 2. Морфология поверхности медных покрытий:  
 а — микропрофиль покрытия в фоновом электролите 1,  
 б — микропрофиль в присутствии добавки в электролите 2

В фоновом электролите в реверсном режиме формируется дендритная поверхность со значительной кристаллической шероховатостью:  $R_z$  составляет до 17 мкм (рис. 3в). Этот эффект сохраняется и при качании катодной штанги (рис. 4б). В электролите с добавками при реверсе тока наблюдается сглаживание медных покрытий: они получают достаточно равномерными по толщине и с незначительной кристаллической шероховатостью. Высота малых неровностей шириной до ~10 мкм составляет около ~2-3 мкм (рис. 4г).

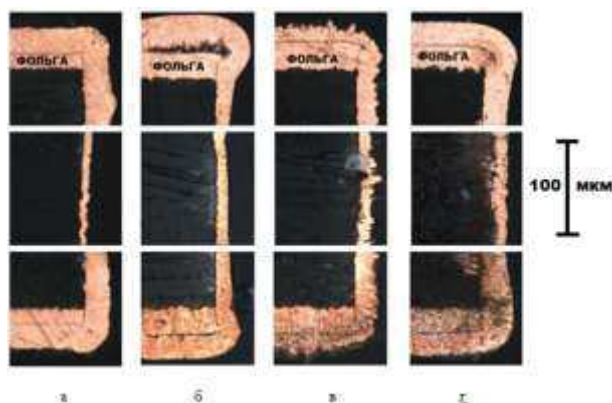


Рисунок 3. Микрофотографии ( $\times 2000$ ) медных покрытий сквозных отверстий диаметра 0,2 мм в неподвижных образцах: а, в – полученных из фонового электролита 1, б, г – в присутствии добавки из электролита 2. Электроосаждение проводили при постоянном токе (а, б) и при реверсировании тока (в, г).

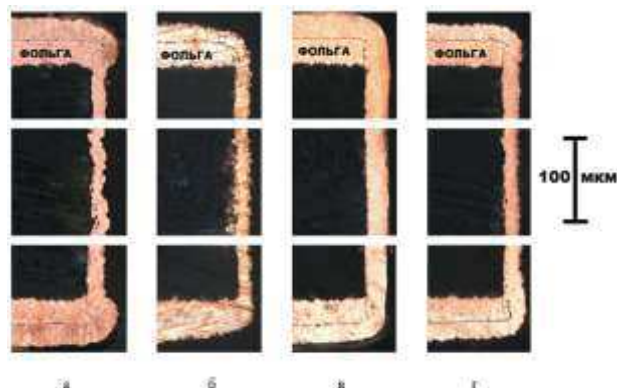


Рисунок 4. Микрофотографии медных покрытий отверстий диаметра 0,4 мм ( $\times 2000$ ): а, б – полученных из электролита 1; в, г - в присутствии добавки из электролита 2. Электроосаждение проводили при постоянном токе (а, в) и при реверсировании тока (б, г). Образцы получены при покачивании.

Таким образом, требуемая равномерность меди по толщине и структуре на поверхности образцов и в глубине отверстий достигается лишь при совместном использовании всех трех факторов – реверса тока, перемешивания и добавок.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Медведев А.М., Перспективный материал для изготовления печатных плат устройств СВЧ-диапазона. Печатный монтаж, 2017, №5 (00074), 184-187.
2. Кругликов С.С., Титова Н.В., Некрасова Н.Е., Губин А.Ф., Роль факторов макро- и микрораспределения в процессах формирования слоев металлов и сплавов в производстве печатных плат и других компонентов электронных устройств, Теоретические основы химической технологии, 2018, 52(6), 663-675.
3. Медведев А., Семенов П, Импульсная металлизация печатных плат, Технологии в электронной промышленности, 2005, №4, С.22-24.
4. Myung Jun Kim, Taeho Lim, Kyung Ju Park, Soo-Kil Kim, Jae Jeong Kim, Pulse-reverse electrodeposition of Cu for the fabrication of metal interconnection: Effects of anodic steps on the competitive adsorption of the additives used for superfilling, J. Electrochem. Soc., 2013, 160 (12), 3081-3087.
5. Кругликов С.С., Коварский Н.Я. (1975) Выравнивание микронеровностей при электроосаждении металлов. ВИНТИ. Итоги науки и техники. Электрохимия 10: С106-189.