

Л. К. Кушнер, И. И. Кузьмар, Д. Ю. Гульпа, Н. В. Дежкунов
г. Минск, БГУИР

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Гальваническое меднение в производстве печатных плат применяют для формирования токоведущего слоя, определяющего их эксплуатационные свойства, такие как устойчивость к термоудару, циклическому изменению температур, перепайкам, ремонтно-пригодности, обеспечения электропроводности, а также прочности сцепления фрикционных композиций с основой. При этом важной проблемой является увеличение скорости

процесса осаждения, обеспечение пластичности и равномерности медных покрытий на поверхности и в отверстиях. Установлено, что долговременная надежность в значительной степени определяется качеством и однородностью меди, осажденной в отверстиях. Появление печатных плат с высоким соотношением толщины платы и диаметра отверстий особенно остро ставит проблему выравнивания металлизации на поверхности изделия и в отверстиях, обусловленную неоднородностью распределения плотности тока.

Исследованы закономерности процесса электрохимического меднения в условиях стационарного и нестационарного электролиза в сульфатном электролите, содержащем различные концентрации сульфата меди и серной кислоты и хлористый натрий. Для обеспечения выравнивания металлизации на поверхности сложнопрофилированных изделий и повышения качества покрытий в электролит меднения вводилась комплексная выравнивающая добавка, создающая условия для преимущественного наращивания металла в углублениях и замедляя осаждение на поверхности и в углах.

Эффективным приемом выравнивания металлизации, особенно при необходимости металлизации глухих отверстий, является использование реверсированного тока с анодным травлением металла при обратном импульсе на больших градиентах тока, то есть именно там, где произошло большое наращивание при прямом токе. Для интенсификации обмена электролита использовалось электроосаждение при воздействии ультразвука.

Для обоснования использования выравнивающей добавки в электролит меднения, реверсированного тока и ультразвука при нанесении медных покрытий с требуемыми эксплуатационными свойствами проведено исследование кинетики электродных процессов, изучение быстротекущих электрохимических процессов на границе «электрод-электролит» методом вольтамперометрии при нестационарном электролизе, позволяющее выяснить механизм и основные закономерности их протекания, установить связь между условиями электролиза и свойствами получаемых электрохимических покрытий.

Исследование кинетических закономерностей проводилось путем регистрации электродных потенциалов при различных параметрах поляризующего тока и условиях осаждения. Для снятия катодных поляризационных кривых (КПК) в нестационарных условиях одновременно регистрировались минимальное E_{\min} и максимальное E_{\max} значения катодного потенциала с помощью импульсного потенциостата-гальваностата «ElinsP-45X». Значения потенциалов измерялись относительно хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитывались на нормальную водородную шкалу, а полученные значения силы тока – на плотность тока. Анод – нерастворимый платиновый.

Как следует из рисунка 1, введение в электролит выравнивающей добавки приводит к повышению перенапряжения катодного процесса, сдвигая поляризационную кривую в электроотрицательную сторону. Перемешивание электролита увеличивает предельный ток (в 2–3 раза в зависимости от интенсивности перемешивания).

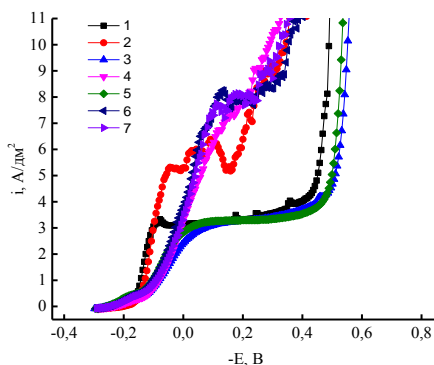


Рисунок 1 – Вольтамперные характеристики процесса меднения на постоянном токе:
1,2 – без добавок; 3–4 – с добавкой; 5–7 – с двойной добавкой;
1,3,5 – без перемешивания; 2,4,6 – с перемешиванием;
7 – с интенсивным перемешиванием

Смачиватель полиэтиленгликоль, адсорбируясь на поверхности катода с образованием пассивирующего слоя в присутствии ионов хлора, что приводит к увеличению толщины диффузионного слоя, затрудняет разряд ионов меди и способствует формированию плотных мелкокристаллических осадков, а также улучшению распределения толщины металлизации за счет улучшения условий массопереноса [1, 2].

Блескообразователь (ускоритель) облегчает разряд ионов меди, повышает предельный ток и снижает поляризацию катодного процесса за счет каталитического стимулирования адсорбции ионов меди промежуточными комплексами, также уменьшает блокировку поверхности ингибитором. При наличии отверстий высокая скорость диффузии 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. Положительно заряженная в электролите выравнивающая добавка, накапливаясь преимущественно возле отрицательно заряженных участков с наибольшей напряженностью электрического поля на катоде (в верхних углах и на выступах поверхности), повышает катодную поляризацию и подавляет осаждение меди на углах структур, деактивирует молекулы ускорителя на поверхности, способствуя ее выравниванию.

При перемешивании электролита с добавками наблюдается повышение катодной поляризации (рисунок 1), усиливающееся с увеличением скорости перемешивания. Установленное усиление ингибирования процесса осаждения при ускорении подачи добавок является подтверждением адсорбционно-диффузионного механизма выравнивания поверхности. Установлено, что в отличие от стандартного сульфатного электролита меднения разработанный электролит обладает выравнивающей способностью и может использоваться при заполнении глухих отверстий.

Реверсированный ток приводит к деполяризации процесса выделения меди (рисунок 2, 3) [3]. С повышением плотности обратного тока наблюдается увеличение предельного тока и размах ($E_{max}-E_{min}$) колебаний, при этом кривая $E_{min}(I)$ смещается в электроположительную сторону.

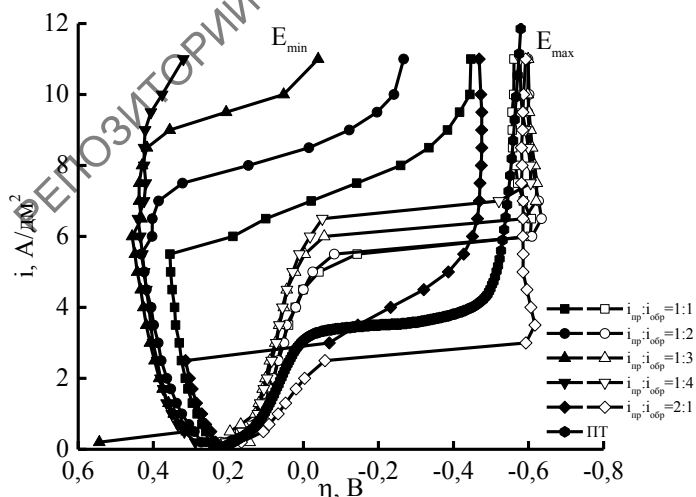


Рисунок 2 – Влияние соотношения плотностей прямого и обратного тока на кинетику меднения на реверсированном токе, $\tau_{пр} : \tau_{обр} = 20 : 1$ мс

Уменьшение длительности прямого импульса от 50 до 5 мс при постоянном значении обратного импульса (1 мс), т. е. повышение частоты, приводит к повышению величины предельного тока и снижению перенапряжения катодного процесса (рисунок 3). При снижении частоты реактивная проводимость электрода и емкостной ток уменьшаются, возрастает фарадеевская составляющая тока, что и приводит к увеличению максимального значения поляризации.

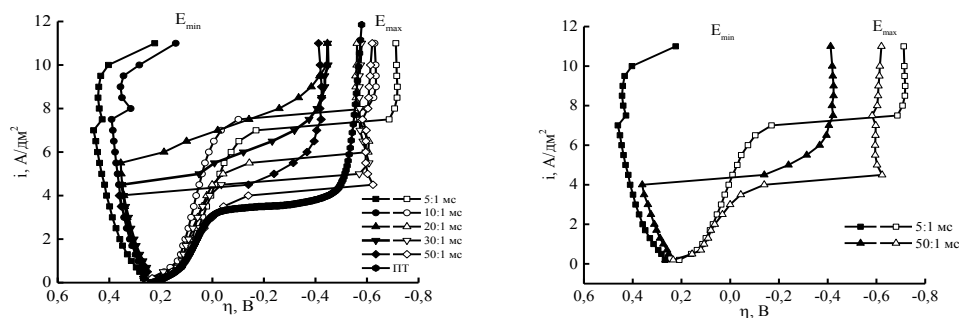


Рисунок 3 – Поляризационные кривые медного электрода на реверсированном токе при различных соотношениях длительностей прямого и обратного импульса, $i_{пр} = i_{обр}$

Величина предельного тока уменьшается с увеличением длительности прямого импульса от 10 до 50 мс, оставаясь выше, чем на постоянном токе (рисунок 4). Повышение плотности обратного тока приводит к росту предельного тока (рисунок 4).

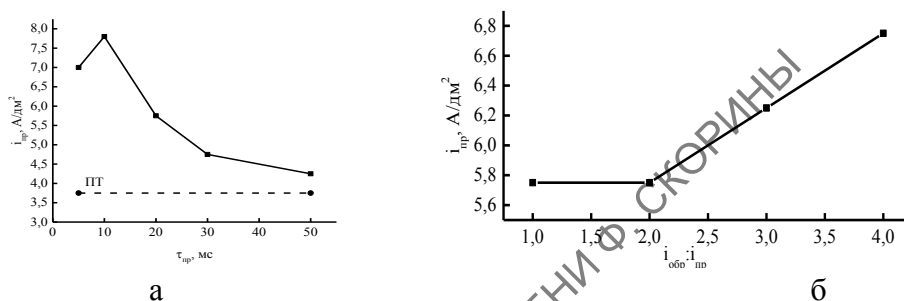


Рисунок 4 – Влияние длительности прямого импульса при $\tau_{обр} = 1$ мс (а) и соотношения плотностей прямого и обратного тока (б) на величину предельного тока, $\tau_{пр} : \tau_{обр} = 20:1$ мс

Перемешивание электролита и воздействие ультразвука при осаждении на реверсированном токе значительно увеличивают предельный ток и позволяют интенсифицировать процесс электролиза, практически не изменяя хода поляризационных кривых (рисунок 5).

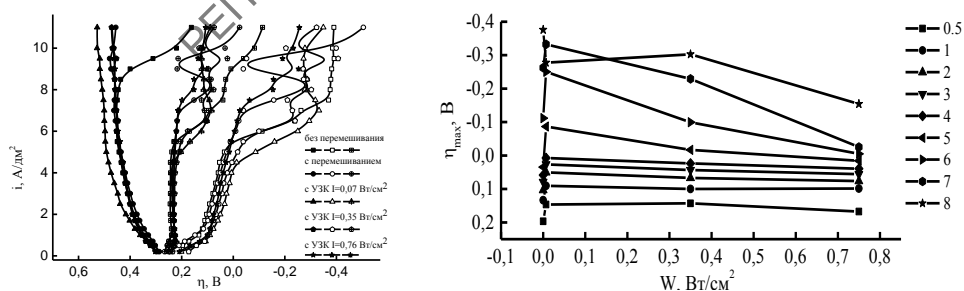


Рисунок 5 – Влияние перемешивания электролита и интенсивности ультразвука на катодную поляризацию осаждения меди, $\tau_{пр} : \tau_{обр} = 20:1$ мс при различных значениях $i_{ср}$ (А/дм²)

Возможность изменять мгновенные плотности тока в пределах предельного тока, а соответственно, и мгновенные значения электродного потенциала при средней плотности тока, не превышающей его предельной величины, что невозможно при стационарном электролизе, является важным преимуществом импульсного электролиза

Исследование кинетических закономерностей процесса меднения показало, что реверсированный ток снижает перенапряжение катодного процесса и увеличивает предельный

ток, позволяет интенсифицировать процесс электроосаждения и повысить эксплуатационные свойства покрытий. Так, по сравнению с постоянным током пластичность покрытий реверсированном токе увеличивается на 10–15 %, а коррозионная стойкость – в 1,2–3,2 раза. Рассеивающая способность по току (РСт) электролита меднения с комплексной выравнивающей добавкой при электроосаждении на реверсированном токе РСт составила 58,6 до 80 %, что позволяет использовать процесс при металлизации печатных плат.

Список использованных источников

1 Терешкин, В. А. Гальваническое меднение в производстве печатных плат / В. А. Терешкин, Ж. Н. Фантгоф, Л. Н. Кригорьева // Технологии в электронной промышленности. – 2005. – №1. – С.16-18.

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.

3 Кушнер, Л. К. Электроосаждение медных покрытий на реверсированном токе / Л. К. Кушнер, И. И. Кузьмар, А. А. Хмыль, И. П. Белоцкий, А. М. Гиро // Материалы докладов Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование». – БГТУ, г. Минск, Республика Беларусь, 2019. – С. 352–356.