

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ И ОЛОВА В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОТОКА

Л. К. Кушнер, И. И. Кузьмар, Д. Ю. Гульпа

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Беларусь
e-mail: kushner@bsuir.by*

Представлены результаты исследования механизма формирования, структуры, защитных и функциональных свойств гальванических покрытий медью и сплавом олово–медь, полученных в переменном и реверсированном токе. Установлено, что изменение формы и параметров тока позволяет управлять составом, структурой, коррозионными и функциональными свойствами полученных покрытий.

Анализ развития гальванических процессов в радиоэлектронике показывает, что перспективным является получение тонких пленок металлов, сплавов и композиционных функциональных покрытий с требуемыми уникальными свойствами путем рационального сочетания традиционных методов с нетрадиционными: комбинированием форм периодического

периодическим изменением режима электролиза; введением в гальваническую матрицу различных органических и неорганических наполнителей. Нестационарный электролиз является одним из наиболее перспективных способов управления процессом формирования гальванопокрытий с заданной структурой и свойствами, позволяющим только изменением формы и параметров электрода управлять электродными процессами и воздействовать на скорость осаждения, состав, структуру и свойства покрытий.

В машиностроении, современной радио- и микроэлектронной аппаратуре покрытия на основе меди используют для придания поверхности определенного внешнего вида, обеспечения электропроводности, прочности сцепления фрикционных композиций с основой, а также при соединении межсоединений элементов ИС. Для формирования высоконадежных электрических контактов их покрывают сплавами на основе олова. С переходом на использование бессвинцовых паяных соединений повышается интерес к сплавам Sn-Cu, Sn-Ag, Sn-Bi, Sn-Ag-Cu, Sn-Ag-Bi [1]. Это сплавы с большим содержанием олова, отличающиеся высокими показателями модуля упругости и прочности. На качество образующегося высокопрочного паяного шва влияет состав сплава, т. е. непосредственно олово и образующиеся интерметаллические соединения, обладающие хрупкими свойствами, а также топология образующихся осадков. Управлять структурой поверхности покрытий и, как следствие, функциональными свойствами возможно, изменяя технологические условия электроосаждения. Использование различных форм управляющего импульса, длительности импульсов, циклирование серий импульсов, отличающихся по направлению амплитуде, способствуют формированию микрослоистых осадков с уникальными свойствами поверхности. Разрабатываемая технология может найти применение при формировании финишных покрытий печатных плат и объемных выводов для Flip-Chip-монтажа кристаллов.

Одной из серьезных проблем при металлизации печатных плат с высоким соотношением площади платы и диаметра отверстий, заполнении переходных отверстий с аспектным отношением >10 в кремниевых пластинах при формировании межсоединений в устройствах микроэлектроники, меднении сложнопрофилированных изделий под дальнейшую металлизацию является выравнивание покрытия на поверхности изделия и в отверстиях, обусловленное неоднородностью распределения плотности тока.

В работе изучены процессы осаждения на постоянном и периодическом токе функциональных покрытий медью и сплавом олово-медь для применения в производстве радиоэлектронной аппаратуры.

Для меднения двусторонних печатных плат при повышенных плотностях тока с высокой равномерностью распределения по поверхности и в отверстиях, а также для меднения изделий последующее никелирование и хромирование предложен сульфатный электролит с содержанием 150 г/л соли меди, позволяющий получать качественные покрытия при плотности тока 10 А/дм². Высокая рассеивающая способность электролита (50–60 %) обеспечивается введением специальных органических добавок, которые, адсорбируясь поверхностью, затрудняют восстановление меди, способствуя перераспределению тока [1]. Это приводит к формированию осадков мелкокристаллических пластичных осадков. Кроме того, выравнивающая добавка, адсорбируясь преимущественно в местах наибольших градиентов тока, образует там барьерный слой, что приводит к преимущественному осаждению в углублениях и отверстиях.

Исследование кинетических закономерностей процесса формирования медных покрытий сплава олово-медь включало изучение катодных поляризационных кривых и определение анодного разряда. Как следует из рис. 1, зависимость поляризации катодного процесса от плотности тока при осаждении меди из сульфатного электролита меднения подчиняется уравнению смешанной кинетики. Введение в электролит комплексной добавки, включающей смазывающий, блескообразующий и выравнивающий компоненты, приводит к повышению перенапряжения выделения меди на 57–95 мВ и увеличению предельного тока.

Выравнивающая добавка, накапливаясь преимущественно возле отрицательно заряженных участков с наибольшей напряженностью электрического поля на катоде, затрудняет осаждение меди в углублениях и выступах поверхности, способствуя ее выравниванию и формированию блестящих осадков со сглаженной поверхностью ($R_a = 24,997$ и $5,0207$ нм, $R_z = 144,798$ и $30,889$ нм для электролита без добавки и с добавкой соответственно) в широком интервале плотности тока (рис. 2).

При перемешивании электролита с добавками наблюдается повышение перенапряжения выделения меди, усиливающееся с увеличением скорости перемешивания. Установленное усиление ингибирования процесса осаждения при ускорении подачи добавок является подтверждением адсорбционно-диффузионного механизма выравнивания поверхности.

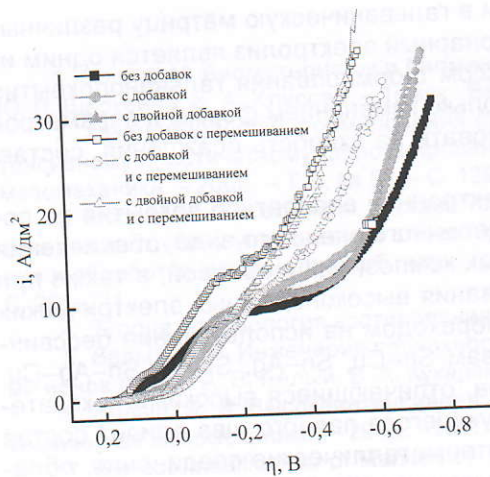


Рис. 1. Влияние состава электролита и перемешивания на катодную поляризацию процесса меднения

рис. 3 и 4, реверсированный ток приводит к деполяризации процесса осаждения. Даже при E_{\max} меньше значения потенциала при стационарном электролизе при одинаковой плотности тока. Наблюдается увеличение в 2–3 раза второго предельного тока, что позволяет интенсифицировать процесс электролиза. В обоих случаях происходит повышение деполяризации при перемешивании электролита при плотности тока ниже 10 А/дм².

Как и на постоянном токе, при реверсировании тока наблюдается повышение температуры выделения меди при введении в электролит выравнивающей добавки. Увеличение плотности обратного тока повышает величину предельного тока (рис. 4, а). Кривая E_{\max} с увеличением плотности обратного тока смещается в электроположительную сторону, а амплитуда ($E_{\max} - E_{\min}$) колебаний возрастает.

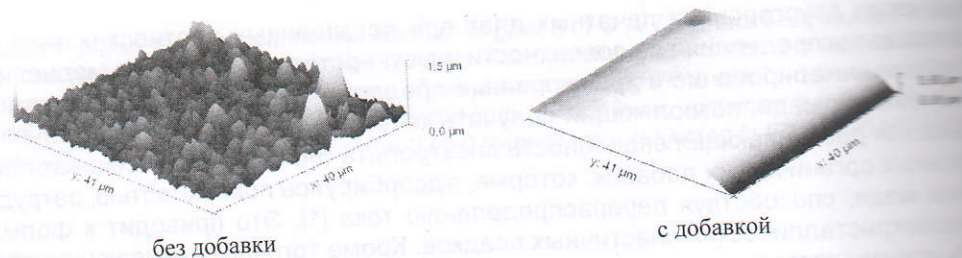


Рис. 2. АСМ-снимки поверхности медных осадков, $i = 4 \text{ А/дм}^2$

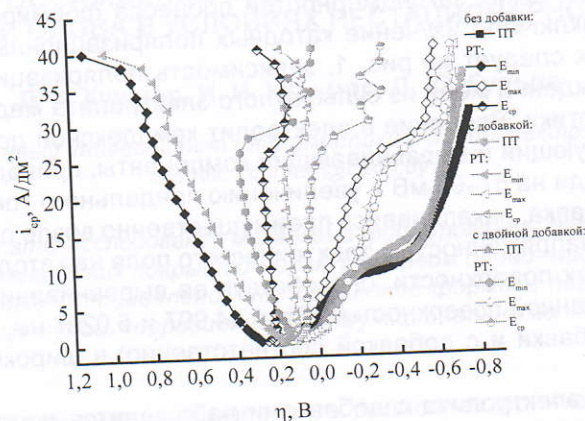


Рис. 3. Влияние состава электролита на перенапряжение выделения меди на постоянном и реверсированном токе при $\tau_{\text{пр}} : \tau_{\text{обр}} = 20 : 1 \text{ мс}$, $i_{\text{пр}} : i_{\text{обр}} = 1 : 3$

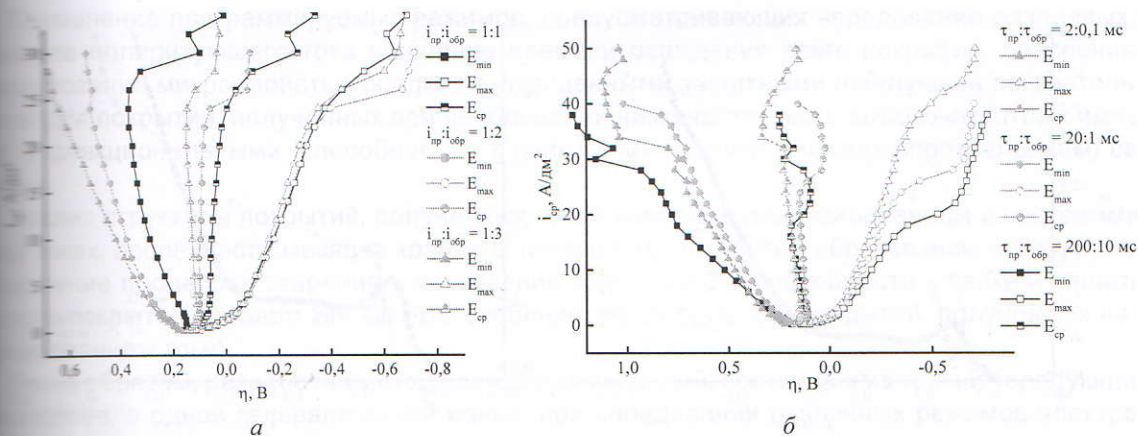


Рис. 4. Влияние соотношения плотностей прямого и обратного тока при $\tau_{пр} : \tau_{обр} = 20 : 1$ мс (а) частоты реверсированного тока (коэффициент заполнения 1,1), $i_{обр} = 3i_{пр}$ (б) на катодную поляризацию

Повышение частоты приводит к увеличению предельного тока и деполаризации процесса осаждения (рис. 4, б). При снижении частоты реактивная проводимость электрода уменьшает емкостной ток также уменьшается, возрастает фарадеевская составляющая тока, что и приводит к увеличению максимального значения поляризации.

Улучшение качества осадков, связанное также с нестационарностью электродных процессов, позволяет вести электролиз при рабочих плотностях тока, которые выше, чем при стационарном электролизе. При выборе режимов импульсного реверсированного тока руководствуются тем, что, согласно проведенным исследованиям, отношение длительности прямого импульса $\tau_{пр}$ к длительности обратного импульса $\tau_{обр}$ в среднем должно быть (20–30) : 1, а отношение плотности тока прямого импульса $i_{пр}$ к плотности тока обратного импульса $i_{обр}$ в среднем должно быть 1 : (2–4).

Исследование коррозионной стойкости медных покрытий показало, что разработанный электролит по сравнению со стандартным позволяет получать более плотные мелкокристаллические осадки, обладающие большей коррозионной стойкостью. Токи коррозии в зависимости от времени электролиза составляют 0,0052–0,0129 г/см²·ч, величина контактного сопротивления 1–20 мОм. Покрытия блестящие, мелкокристаллические, обладают высокой пластичностью (4–2 %) в широком интервале плотности реверсированного тока, что позволяет использовать электролит в производстве печатных плат и меднении изделий под последующие никелирование и хромирование. В результате проведенных исследований выбраны оптимальные режимы осаждения печатных плат на постоянном и реверсированном токе в электролите с выравнивающими добавками.

Для формирования финишного покрытия электрических контактов предложено использовать сплав Sn–Cu, полученный из сульфатно-тиомочевинного электролита с использованием нестационарных режимов электролиза. На рис. 5 представлены результаты исследования кинетических закономерностей. Электроосаждение подчиняется законам смешанной кинетики. В составе электролитов присутствуют поверхностно-активные вещества, которые образуют адсорбирующую пленку на поверхности катода с образованием «плато», когда происходит рост потенциала электрода при значениях тока, близких к предельному. Применение нестационарных режимов электролиза приводит к повышению катодной поляризации и росту предельного тока.

Покрытия, полученные в условиях нестационарного электролиза, плотные, мелкозернистые, желто-серые. Изменение плотности тока, частоты, длительности паузы, прямого и обратного импульсов позволяет регулировать состав покрытий под пайку [1; 3]. С увеличением частоты импульсного тока от 1 до 100 Гц наблюдается повышение количества меди в осадках от 4,67 до 10 мас.%. При действии обратного импульса тока вследствие большей степени растворения осадка как более электроотрицательного компонента увеличивается содержание легирующих компонентов в покрытии в 2–3 раза по сравнению с постоянным током. Применение периодического тока позволяет получать качественные осадки при большей плотности тока.

Перспективным представляется применение метода формирования гальванических осадков в ванне при чередовании различных режимов электролиза, т. е. использовать програм-

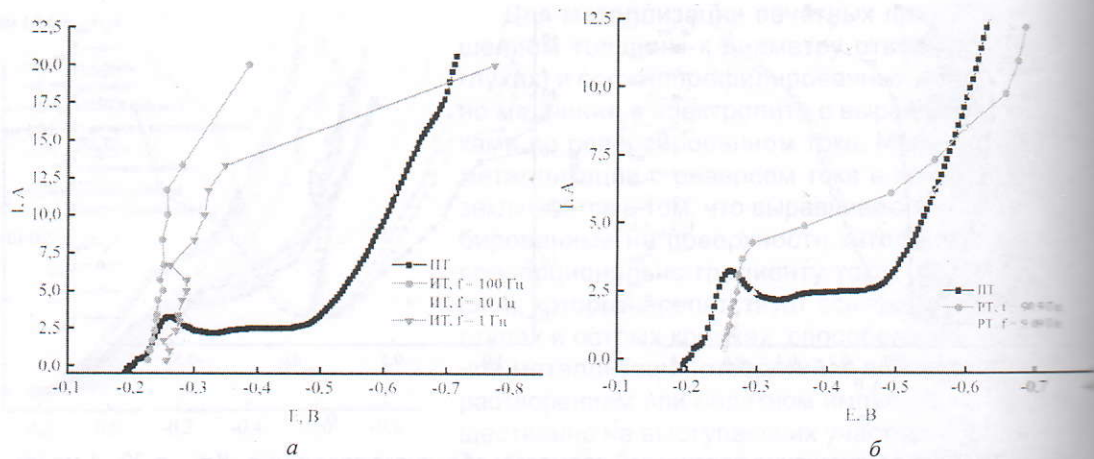


Рис. 5. Поляризационные кривые, полученные при различных условиях электроосаждения

мируемые режимы электролиза для получения покрытий, состоящих из тонких чередующихся микрослоев.

На основании анализа состава и свойств покрытий, полученных при различных режимах электроосаждения (результаты исследований представлены в [1; 3]), были разработаны программы для формирования покрытий, обладающих требуемым набором свойств. Структура полученных осадков представлена на рис. 6. Покрытия светлые, мелкозернистые. Количество меди варьируется в зависимости от условий электроосаждения в пределах 5,54–6,93 мас.%. Наименьшее значение получено при чередовании постоянного и импульсного токов. Чередование трех оптимальных режимов постоянного, импульсного и реверсированного токов по 1 мин до достижения тестируемой толщины покрытия в 6 мкм, а также чередование этих же режимов последовательно по 5 мин привело к формированию покрытий с близким содержанием меди (6,92 и 6,93 мас.% соответственно).

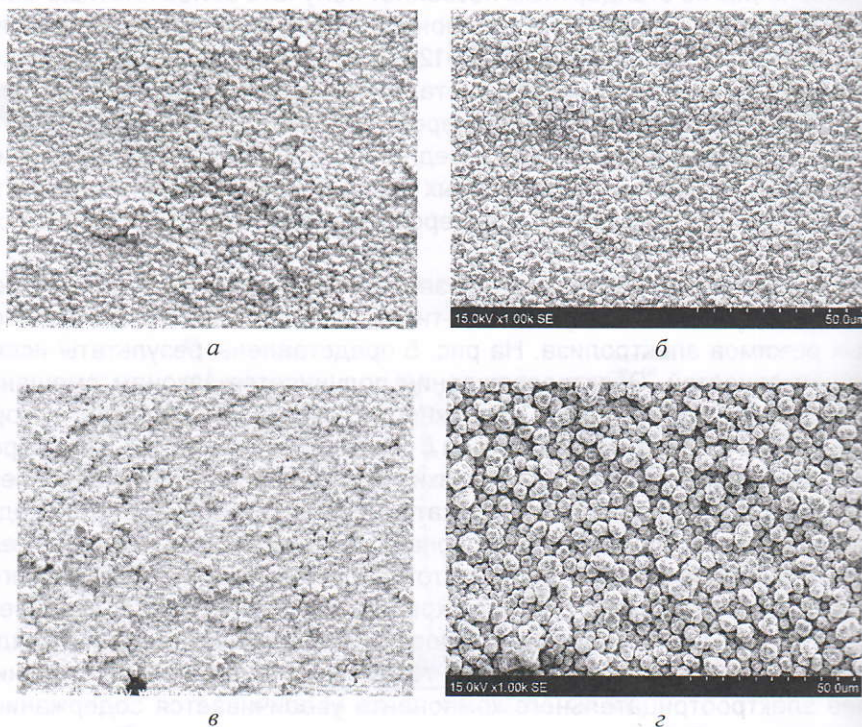


Рис. 6. РЭМ-снимки поверхности покрытий сплавом Sn–Cu, полученных при различных условиях электролиза – при программном изменении токов: а, б – постоянного и импульсного; в, г – импульсного и реверсированного (а, в – свежееосажденное покрытие; б, г – после хранения в течение 6 месяцев)

Применение программируемых режимов, предусматривающих чередование различных параметров поляризующего тока в течение времени осаждения всего покрытия, обеспечивает формирование микрослоистых осадков с улучшенными защитными (наилучший показатель отрыва для покрытий, полученных при чередовании низкочастотных и высокочастотных импульсов) и функциональными (способностью к пайке и контактным электросопротивлением) свойствами.

Анализ структуры покрытий, полученных на импульсном, реверсированном и программируемых токах, после шести месяцев хранения показал их стойкость к образованию «усов» (рис. 6), замедление процессов старения и повышение стабильности способности к пайке и защитных свойств покрытий сплавом Sn–Cu (что особенно характерно для покрытий, полученных на реверсированном токе).

Таким образом, разработан метод осаждения покрытий, состоящих из тонких чередующихся слоев, в одной гальванической ванне, при чередовании различных режимов электролиза (параметры режима электроосаждения задаются для каждого цикла, их количество определяется необходимой толщиной осадка). Программируемые режимы электролиза позволили получать покрытия сплавом олово–медь с регулируемым количественным составом и функциональными свойствами, обеспечивающими повышение качества работы электрических контактных соединений в радиоэлектронной аппаратуре.

В результате проведенных исследований показано, что нестационарный электролиз, позволяющий только изменением формы и параметров тока управлять электродными процессами, открывает большие перспективы в получении тонкопленочных материалов с требуемым составом, структурой, физическими и функциональными свойствами для применения в производственной микро- и радиоэлектронной аппаратуре.

Литература

1. Контактно-барьерные структуры субмикронной электроники / А. П. Достанко [и др.] ; под ред. Достанко, В. Л. Ланина. – Минск : Бестпринт, 2021. – 270 с.
2. Электрохимическое заполнение TSV-отверстий на реверсированном токе / Л. К. Кушнер [и др.] // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2018. – Т. 18, № 1. – С. 179–182.
3. Особенности формирования паяемых и стабильных при хранении покрытий сплавами на основе олова / И. И. Кузьмар [и др.] // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2018. – Т. 18, № 2. – С. 501–504.

ELECTRODEPOSITION OF FUNCTIONAL COATINGS BASED ON COPPER AND TIN UNDER CONDITIONS OF NON-STATIONARY ELECTROLYSIS

L. K. Kushner, I. I. Kuzmar, D. Yu. Gulpa

Belarussian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus;
e-mail: kushner@bsuir.by

The results of the study of the mechanism of formation, structure, protective and functional properties of electrodeposited coatings with copper and tin-copper alloy obtained on pulsed and reversed current are presented. It has been established that changing the shape and parameters of the current makes it possible to control electrode processes, the rate of deposition, the composition, structure, corrosion and functional properties of the resulting coatings.