

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ

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

Учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», Минск, Беларусь, kushner@bsuir.by

С целью разработки высокоэффективных технологий электрохимического меднения сложнопрофилированных изделий, в том числе, многослойных печатных плат, исследованы закономерности процесса электроосаждения меди в серноокислом электролите при воздействии интенсифицирующих факторов.

Интеграция и миниатюризация изделий микроэлектроники, появление печатных плат с высоким соотношением толщины платы и диаметра отверстий обостряют проблему выравнивания металлизации на поверхности изделия и в отверстиях, обусловленную неоднородностью распределения плотности тока и, вследствие этого, катодной концентрационной поляризацией. Для получения качественных медных покрытий с высокой равномерностью распределения по поверхности и в отверстиях в технологии производства трехмерных структур использованы специальные добавки в сульфатные электролиты меднения, которые, адсорбируясь поверхностью в местах наибольших градиентов тока, образуют там барьерный слой, что приводит к перераспределению тока [1] и преимущественному осаждению в углублениях и отверстиях, и электролиз при воздействии ультразвука, который позволяет значительно улучшить массоперенос в отверстиях во время электроосаждения меди, тем самым повысить качество заполнения глухих отверстий.

Для обоснования использования выравнивающих добавок и ультразвука при нанесении медных покрытий с требуемыми эксплуатационными свойствами проведено исследование методом вольтамперометрии кинетических особенностей электродных процессов, изучение быстропротекающих электрохимических процессов на границе «электрод-электролит, позволяющее выяснить механизм и основные закономерности их протекания, установить связь между условиями электролиза и свойствами получаемых электрохимических покрытий. Поляризационные кривые снимались в потенциодинамическом и гальваностатическом режимах потенциала с помощью импульсного потенциостата-гальваностата «Elins P-45X». Для изучения влияния ультразвуковых колебаний (УЗК) на процесс меднения использовали ультразвуковую ванну со следующими параметрами: частота ультразвуковых колебаний 38 кГц, мощность акустическая 15 Вт, потребляемая мощность 40 Вт. Интенсивность (амплитуда) ультразвука изменялась от 0,07 до 1,64 Вт/см².

Для меднения двусторонних печатных плат при повышенных плотностях тока, а также для меднения изделий под дальнейшее никелирование и хромирование предложен электролит, позволяющий получать равномерные блестящие пластичные покрытия при высокой плотности тока. Осаждение проводили в электролите, содержащем 150 г/л сульфата меди, 140 г/л серной кислоты, 0,06 г/л хлористого натрия и комплексную выравнивающую добавку.

Исследование кинетических закономерностей процесса меднения показало, что зависимость потенциала катода от плотности тока подчиняется уравнениям смешанной кинетики (рис. 1). Возникновение диффузионных ограничений скорости осаждения обуславливают появление второго предельного тока. Перемешивание электролита без добавок и, в меньшей степени, ультразвук снижают перенапряжение выделения меди и увеличивают предельный ток, подтверждая диффузионный характер второго предельного тока (рис. 1а).

Введение в электролит комплексной добавки, включающей смачивающий, блескообразующий и выравнивающий компоненты, вследствие адсорбции поверхностно-активных веществ приводит к повышению поляризации катодного процесса на 57-95 мВ и некоторому увеличению предельного тока (рис. 1б). При

перемешивании электролита с добавками наблюдается рост катодной поляризации, усиливающийся с увеличением скорости перемешивания. Установленное усиление ингибирования процесса осаждения при ускорении подачи добавок является подтверждением адсорбционно-диффузионного механизма выравнивания поверхности, т.е. электролит обладает выравнивающей способностью и может быть использован для металлизации глухих отверстий.

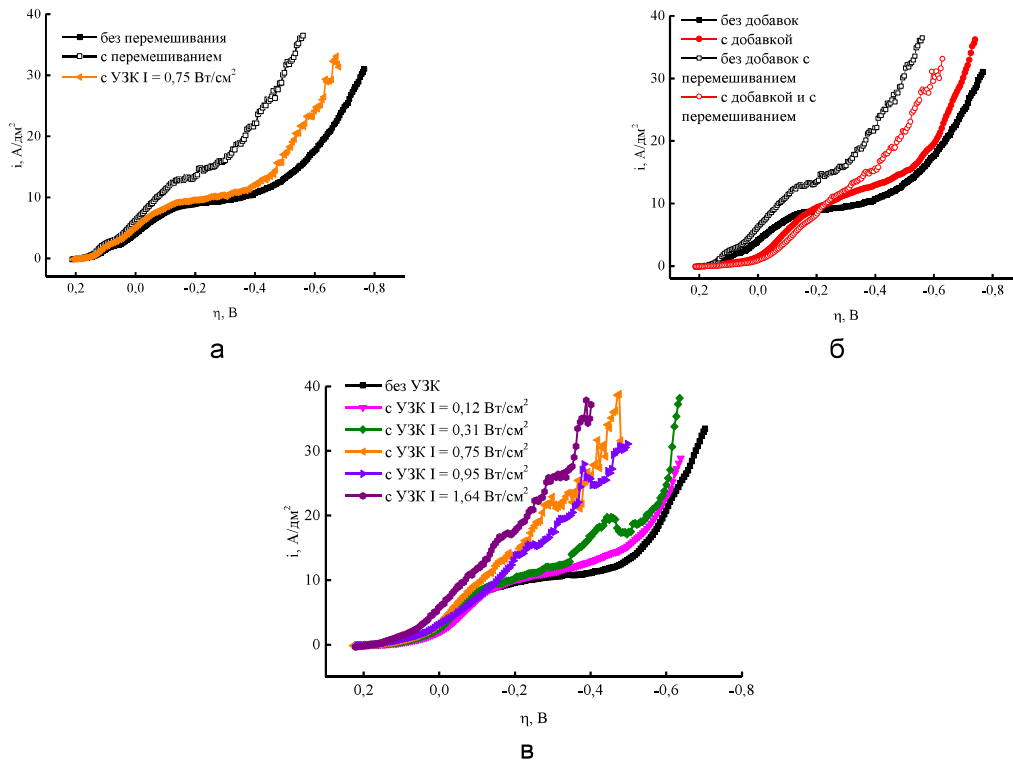


Рисунок 1 – Влияние состава электролита и режима электролиза на поляризационные характеристики процесса меднения:
а – электролит без добавок; б и в – электролит с добавками

С увеличением интенсивности УЗК наблюдается снижение перенапряжения выделения меди и рост предельного тока (рис. 1в), причем при $I_{УЗК} > 1 \text{ Вт/см}^2$ площадка предельного тока отсутствует. Это обусловлено дегазацией электролита и его интенсивным перемешиванием в ультразвуковом поле за счет возникновения акустических течений, вызывающих унос ионов из двойного электрического слоя (ДЭС) (в первую очередь из его диффузионной части) [2] и уменьшение его толщины, что обеспечивает высокую скорость переноса вещества диффузией к поверхности электрода, а, следовательно, увеличение допустимой плотности тока осаждения, заметно повышается выход металла по току и скорость зародышеобразования (рис. 2). Снижение пористости и формирование покрытия с более однородной структурой при воздействии ультразвука, уменьшение содержания примесей, активирование поверхности, перемешивание и дегазация электролита приводит к повышению коррозионной стойкости, особенно при высокой плотности тока, что позволяет интенсифицировать процесс электролиза за счет увеличения рабочей плотности тока и повысить качество осадков.

Исследование влияния ультразвуковых колебаний на стационарный потенциал показало, что он зависит от состава электролита. С увеличением концентрации сульфата меди с 80 до 150 г/л при воздействии ультразвука наблюдается повышение положительного значения потенциала от 98 до 118 мВ. Ультразвуковые колебания вызывают сдвиг потенциала соответственно на 11 и 4 мВ, что можно объяснить тем, что с увеличением концентрации электролита толщина ДЭС уменьшается и действие акустических течений ослабляется, а также адсорбцией поверхностно-активных

веществ, входящих в состав добавки. С ростом интенсивности (амплитуды) колебаний скорость акустических течений также возрастает, что вызывает увеличение сдвига потенциала.

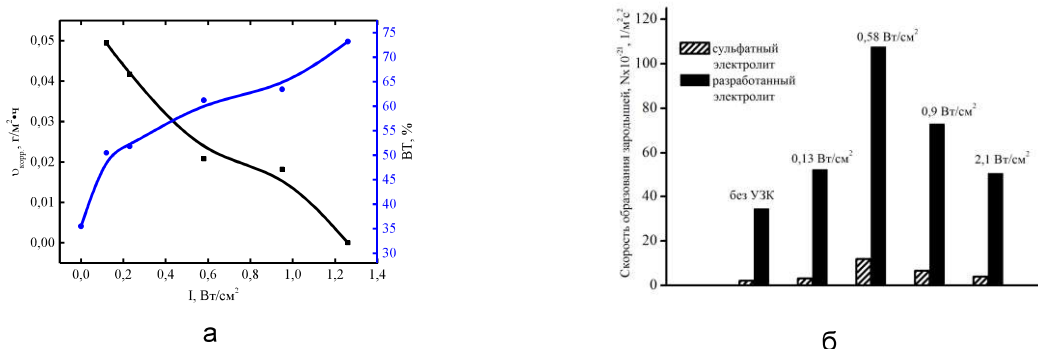


Рисунок 2 – Влияние ультразвука на выход по току и пористость медных покрытий (а), скорость зародышеобразования (б)

Исследование кинетических характеристик процесса меднения показало, что осаждение при воздействии ультразвука позволяет повысить ток обмена и коэффициент переноса (табл.).

Таблица – Кинетические характеристики медного катода при различных условиях осаждения в сульфатном электролите

Условия	Постоянные Тафеля		Ток обмена, 10 ⁻⁴ А/см ²	Коэффициент переноса
	<i>a</i>	<i>b</i>		
без добавок	0,187	0,051	2,260	0,567
с добавкой	0,227	0,062	2,040	0,471
с добавкой и перемешиванием	0,253	0,059	0,489	0,496
с УЗК 0,12 Вт/см ²	0,235	0,057	0,789	0,508
с УЗК 0,95 Вт/см ²	0,178	0,046	1,280	0,635
с УЗК 1,64 Вт/см ²	0,139	0,037	1,700	0,786

Проведенные исследования показали, что применение ультразвука позволяет интенсифицировать обмен электролита, улучшить смачиваемость стенок отверстий и удаление пузырьков воздуха во время электроосаждения меди. Использование разработанного электролита с выравнивающими добавками и осаждение при воздействии ультразвука позволяет снизить поверхностное натяжение электролита, значительно улучшить массоперенос в отверстиях, тем самым повысив качество заполнения глухих отверстий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Контактно-барьерные структуры субмикронной электроники / А. П. Достанко [и др.]; под ред. А. П. Достанко, В. Л. Ланина; Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники. – Минск: Бестпринт, 2021. – 270 с.
2. Дежкунов, Н.В. Воздействие ультразвуковых колебаний на электродный потенциал / Н.В. Дежкунов, А.П. Корнев // ЖФХ. – 1991, - Т.65, №2, - С. 469 – 475.