

УДК 621.357.7

О влиянии параметров низкочастотного реверсивного тока на равномерность распределения осадков меди в сернокислом электролите с выравнивающей добавкой

Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Левин Г.Г.

Ключевые слова: электроосаждение, меднение, рассеивающая способность, реверсивный ток

Изучено влияние отношения длительности катодного и анодного импульсов симметричного реверсивного тока на распределение медного покрытия на пятисекционном катоде щелевой ячейки и ячейки Хулла. Медное покрытие осаждали при средней величине катодной плотности тока 0,5–2 А/дм² из сернокислого электролита с добавками фирмы SurTek, используемыми при меднении печатных плат. Показано положительное влияние реверса, которое усиливается по мере уменьшения отношения длительности катодного и анодного импульсов.

On the Effect of Low-frequency Pulse Reverse Current on the Distribution of Copper Deposited from Sulfate Bath with Leveling Additive

Kruglikov S.S., Nekrasova N.E., Levin G.G.

Key words: electrodeposition, copper plating, throwing power, pulse reverse plating

Copper plating bath used for through hole plating of PCBs was tested using slot cell and Hull cell. In addition to DC pulse reverse current of low frequency (less than 1 Hz) was used. Polarization measurements (Figs. 1, 2) confirmed that the bath has positive leveling power. Measurements with the two cells demonstrated positive effect of pulsing, which was stronger at higher ratios of the duration of anodic and cathodic pulses (Figs. 3 to 7). Both cells used are characterized by very high values of current density ratio on the first and fifth cathode sections and therefore cannot show uniform current and metal distribution under any conditions, thus giving only semiquantitative evaluation of the effect of pulsing.

Введение

Процессы электролитического меднения широко используются в производстве печатных плат и других компонентов электронных устройств. Одним из требований, предъявляемых к электролитам меднения, применяемым в этих процессах, является минимальное (обычно в пределах 20-30%) отклонение от средних значений толщин медных осадков на разных участках катодной поверхности. В настоящее время особую актуальность имеет проблема импортозамещения. В связи с этим, следует отметить важную роль исследований, направленных на разработку отечественных технологий, позволяющих заменить применяемые в настоящее время процессы, где используются поставляемые западными фирмами электролиты. Результаты ряда работ [1 - 3], посвященных изучению кинетических параметров процесса катодного осаждения и анодного растворения меди в простых сернокислых электролитах без добавок в стационарных условиях электролиза, позволяют ожидать, что низкочастотный реверс тока будет оказывать положительное влияние на равномерность макрораспределения медных осадков.

Наряду с высокой рассеивающей способностью электролиты должны обладать положительной выравнивающей способностью. Это с одной стороны, обеспечивает заполнение медью микроканалов и отверстий, предотвращает избыточное нарастание металла на их краях, а с другой, препятствует существенному увеличению ширины проводников на поверхности диэлектрика за счет роста осадка в боковом направлении.

Так основной задачей для процессов меднения в производстве электронной техники является улучшение распределения толщины слоя электроосажденной меди на катодной поверхности. Одним из перспективных путей решения данной задачи может оказаться использование реверса тока в сочетании с выравнивающими добавками.

В настоящей работе предпринята попытка количественной оценки влияния параметров низкочастотного реверсивного тока на равномерность макрораспределения медных покрытий.

Методика экспериментов

Покрытия осаждали из электролита, используемого в промышленности для металлизации сквозных отверстий печатных плат, состав которого приведен ниже. Выбор низкочастотного режима

реверса можно реализовать, используя доступные отечественные промышленные источники тока.

Для изучения макрораспределения электроосажденной меди использовали стандартную ячейку Хулла с пятисекционным разборным катодом и рабочим объемом 267 мл, а также целевую ячейку Молера с пятисекционным разборным катодом. Длина катода $2 \times 5 = 10$ см; расстояние между катодом и перегородкой – 4,25 см. В качестве источника тока применяли выпрямитель Б5-46 в сочетании автоматическим переключателем, обеспечивавшим периодическое изменение направления тока. Длительность катодных импульсов, t_k , составляла 1 с; длительность анодных, t_a – 0,28 - 0,77 с. Сила тока в катодных и анодных импульсах была одинаковой. Значения отношения t_k/t_a изменяли в пределах от 1,3:1 до 3,5:1. Количество осажденной меди определяли путем взвешивания катодов – медных пластинок до и после электролиза. Во время электролиза электролит в ячейке не перемешивали. Все опыты проводили при комнатной температуре с электролитом следующего состава:

$\text{CuSO}_{4.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 200 г/л

H_2SO_4 – 60 г/л

Добавка SurTec 865 В (выравнивающая) – 0,4 мл/л

Добавка SurTec 865 С (носитель) – 2,0 мл/л

Добавка SurTec 865 А (блескообразователь) – 0,8 мл/л.

Предварительную оценку характера влияния реверсивного тока на равномерность макрораспределения электроосажденной меди проводили, используя результаты измерений катодной и анодной поляризации. Катодные и анодные поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата Elins Р-8 в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2 мВ/с. Измерения проводили в вышеуказанном электролите в стандартной трехэлектродной ячейке без перемешивания раствора. Для оценки выравнивающей способности эти измерения повторяли при перемешивании раствора магнитной мешалкой.

Этот же комплекс измерений проводили для электролита в отсутствие каких-либо добавок с целью определения области условий (диапазона катодных плотностей тока), где еще не проявляются диффузионные ограничения для процесса разряда ионов меди. В этом случае не будет наблюдаться антивыравнивание, следствием которого является ускоренный рост микронеровностей, а в предельном случае – формирование губчатых осадков меди.

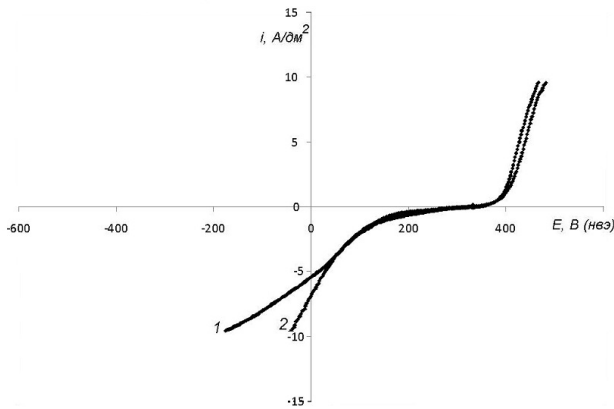


Рис. 1. Катодные и анодные поляризационные кривые для электролита меднения без добавок: 1. – без перемешивания; 2. – с перемешиванием. Скорость развертки 2 мВ/с
Fig.1. Cathodic and anodic polarization curves for copper plating solution without additives; c.d., A/dm² vs. E, st.h.e. potential sweep 2 mV/s: 1. - without agitation; 2. - with agitation

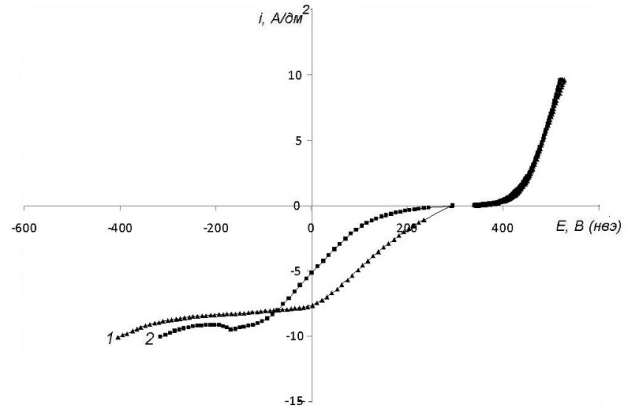


Рис. 2. Катодные и анодные поляризационные кривые для электролита с добавками: 1. – без перемешивания; 2. – с перемешиванием. Скорость развертки 2 мВ/с
Fig.2. Cathodic and anodic polarization curves for the solution with proprietary additives; c.d., F/dm² vs. E, st.h.e.; potential sweep 2 mV/s: 1. - without agitation; 2. - with agitation

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Катодные и анодные поляризационные кривые для электролита без добавок показаны на рис.1.

Для скорости развертки потенциала 2 мВ/с верхняя граница интервала значений катодной плотности тока, в котором еще не проявляются диффузионные ограничения, составляет приблизительно 4 А/дм². Отсутствие в этом диапазоне существенного влияния перемешивания на ход катодной поляризационной кривой показывает, что здесь не проявляются эффекты положительного или отрицательного выравнивания. При более высоких плотностях тока расхождение катодных кривых для перемешиваемого и неперемешиваемого растворов указывает на наличие антивыравнивания, крайним проявлением которого является формирование дендритных (губчатых) осадков.

На рис. 2 приведены поляризационные кривые для электролита с добавками.

Существенное смещение кривой в сторону более отрицательных значений катодного потенциала в результате перемешивания раствора показывает, что электролит с добавками обладает положительной выравнивающей способностью в рабочем диапазоне плотностей тока. Действие этих добавок проявляется также на участке кривых, соответствующем области предельного диффузионного тока: добавки препятствуют формированию на катоде губчатого осадка с большой истинной поверхностью. Образование такого

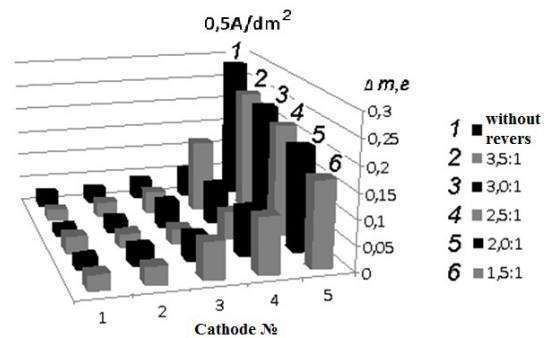


Рис. 3. Количество выделившейся меди на секциях пятисекционного катода при средней катодной плотности тока 0,5 А/дм² и различных значениях отношения t_k/t_a
Fig.3. Mass of copper (g) deposited on each of five sections of the cathode at different values of t_k/t_a ratio and average c.d. 0.5 A/dm²; 1, DC

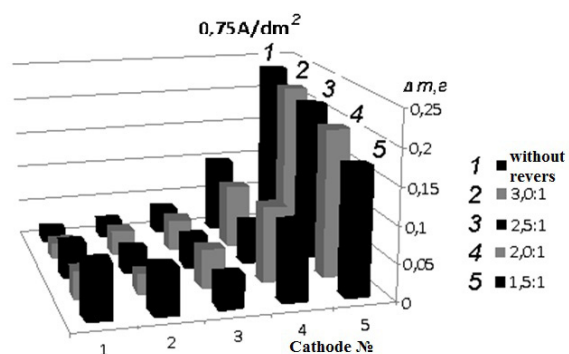


Рис. 4. Количество выделившейся меди на секциях пятисекционного катода щелевой ячейки при средней катодной плотности тока 0,75 А/дм² и различных значениях отношения t_k/t_a
Fig.4. Same as Fig.3 for average c.d. 0.75 A/dm²

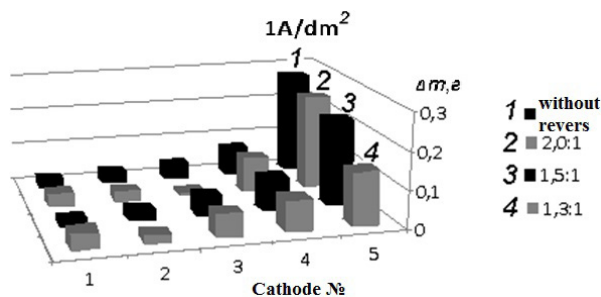


Рис. 5. Количество выделившейся меди на секциях пятисекционного катода щелевой ячейки при средней катодной плотности тока 1 A/dm^2 и различных значениях отношения t_k/t_a

Fig. 5. Same as Fig.3 for average c.d. 1 A/dm^2

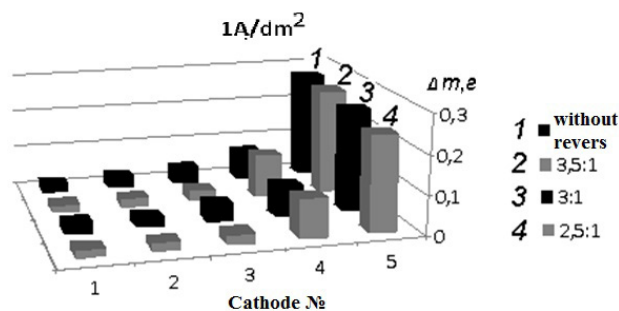


Рис. 6. Количество выделившейся меди на секциях пятисекционного катода щелевой ячейки при средней катодной плотности тока 2 A/dm^2 и различных отношениях t_k/t_a

Fig. 6. Same as Fig.3 for average c.d. 2 A/dm^2

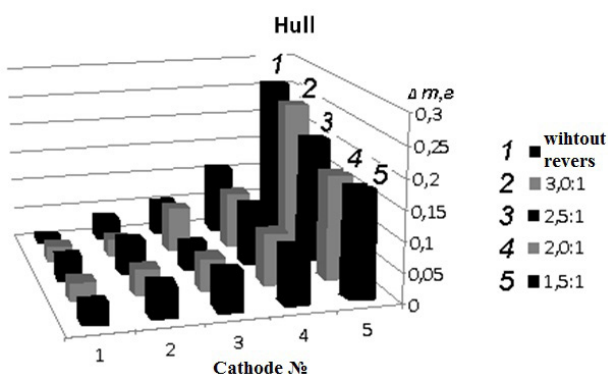


Рис. 7. Количество выделившейся меди на секциях пятисекционного катода ячейки Хулла при средней катодной плотности тока $0,75 \text{ A/dm}^2$

Fig. 7. Same as Fig.3 for Hull cell and average c.d. 0.75 A/dm^2

осадка искажает форму соответствующего участка поляризационной кривой, полученной для электролита, не содержащего добавок. Для кривых на рис. 1 – это плотности тока выше $5-7 \text{ A/dm}^2$, где вместо площадки предельного тока отмечается дальнейший подъем кривых.

Для определения степени равномерности распределения электроосажденной меди проводили измерения привеса на пятисекционных катодах щелевой ячейки и ячейки Хулла. Использовали электролит с добавками фирмы “SurTek”. Полученные результаты представлены на рисунках.

Сходные результаты были получены при определении степени распределения осадков меди на пятисекционном катоде ячейки Хулла (рис. 7).

Оценивая всю совокупность результатов, полученных при измерениях распределения

осадков меди на пятисекционных катодах, необходимо отметить, прежде всего, следующие обстоятельства:

1. В отсутствие реверса масса медного осадка на первой секции пятисекционного катода при всех исследованных режимах – средних расчетных катодных плотностях тока от $0,5$ до 2 A/dm^2 – превышает суммарную массу осадков на остальных четырех секциях. Это означает, что фактическая плотность тока на первой секции более чем в два раза превышает среднюю расчетную величину для всех пяти секций. В то же время, из кривых на рис. 1 следует, что диффузионные ограничения для разряда ионов меди в отсутствие перемешивания возникают уже при плотности тока $2-3 \text{ A/dm}^2$, которая на первой секции реализуется при средней расчетной плотности тока около 1 A/dm^2 .

2. Сила тока, проходящего через дальние секции катода, составляет менее 10% от средней расчетной плотности тока и поэтому масса меди, выделившейся на этих секциях, может существенно колебаться при относительно небольших колебаниях контактного сопротивления в точках токоподвода для ближних секций. Судя по данным, представленным на рис. 3-7, стабильность величины контактного сопротивления вызывает сомнения – слишком велик разброс массы меди, выделившейся на отдельных секциях катода.

Тем не менее, с учетом большого числа параллельных измерений при одинаковых значениях средней плотности тока и разных режимах реверсирования, все же можно сделать определенные выводы о влиянии реверса тока на распределение плотности тока на катодах в щелевой ячейке:

1. Низкочастотный реверс тока не позволяет обеспечить равномерное распределения медных покрытий на пятисекционном катоде щелевой ячейки и ячейки Хулла. Это объясняется тем, что из-за геометрических размеров этих ячеек и крайне неравномерного первичного распределения тока, число Вагнера оказывается значительно меньше единицы, а вторичное распределение тока приближается к первичному.

2.Эффект улучшения равномерности распределения толщины осажденного слоя в результате применения реверса проявляется в большей степени на участках поверхности с пониженными локальными значениями плотности тока, т.е. на 3, 4 и 5 секциях пятисекционного катода.

3.Применение низкочастотного реверсивного тока с одинаковой величиной катодного и анодного импульсов можно рассматривать, как один из способов улучшения равномерности распределения толщины медного слоя на поверхности деталей с относительно небольшим разбросом локальных значений плотности тока.

4.Обнаруживается качественное согласие экспериментальных результатов прямых измерений распределения меди на катодной поверхности и прогнозируемого авторами в [3] воздействия реверсивного тока на распределение металла. А также качественное согласие экспериментальных и теоретических данных влияния соотношения длительности катодных и анодных импульсов.

«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00194)»; Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева.

Литература

References

1. Кругликов С.С., Ярлыков М.М., Юрчук Т. Е. Влияние реверсивного тока на рассеивающую способность электролита меднения. // Электрохимия. 1991, Т. 27, # 3, С. 298-300.
S.S. Kruglikov, M.M. Yarlykov, T. E. Yurtchuk. On the Effect of Puls Reverse Current on the Throwing

Power of Copper Plating Sulphate Electrolyte. // Electrochemistry, 1991, # 3 P. 298-300.

2. Кругликов С.С., Юрчук Т. Е. Влияние биполярного импульсного тока на рассеивающую способность сернокислого электролита меднения. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1993, Т. 2 , # 2, С. 60-62.

S.S. Kruglikov, T. E. Yurtchuk. On the Effect of Bipolar Pulse Current on the Throwing Power of Copper Plating Sulphate Electrolyte. // Electroplating & Surface Treatment. 1993, V. 2, # 2, P. 60-62.

3. Кругликов С.С., Некрасова Н. Е. Прогнозирование влияния реверса тока на распределение металла на катодной поверхности. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015, Т. 23, # 1, С. 34-38.

Kruglikov S.S., Nekrasova N.E. Theoretical Evaluation of the Effects of PR Current on Metal Distribution on the Cathode Surface. // Electroplating & Surface Treatment. 2015, V. 23, # 1, P. 34-38.

Сведения об авторах

Кругликов Сергей Сергеевич, профессор, д.х.н. кафедра ТЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9, тел.моб.8-916-616-96-99.

Некрасова Наталия Евгеньевна, доцент, к.т.н., каф.физической химии, тел.: 8-499-978-6184; e-mail: majerre@mail.ru

Левин Георгий Георгиевич - аспирант

Information about authors

Dr. Sergey S. Kruglikov, professor, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miuskaya sq. 9., skruglikov@mail.ru; mob.tel.: 8-916-616-96-99.

Nekrasova N.E., acc.prof., cand.Sci., Dept.of physical chemistry, tel.: 8-499-978-6184.

Levin Georgyi G. – post graduate student