

Исследование алюминиевых гальванических покрытий корпусов полупроводниковых изделий

Анализ покрытий корпусов полупроводниковых изделий (ППИ) показал, что перспективным является применение гальванического алюминирования, которое осуществляется как из расплавов солей, так и из неводных электролитов. Внедрение гальванического алюминирования в серийное производство ППИ сдерживается сложностью технологического процесса нанесения покрытий, а также отсутствием соответствующего оборудования. Следует отметить, что структура покрытий может быть неодинаковой у различных партий корпусов, полученных на одних и тех же режимах электролиза, а это недопустимо в условиях массового производства ППИ. На протяжении многих лет авторы данной статьи занимаются разработкой технологических процессов гальванического алюминирования корпусов ППИ. В результате были получены покрытия, которые обеспечивают качественные соединения с алюминиевой проволокой.

**Виктор Зенин,
д. т. н., профессор ВГТУ**

zenvik@bk.ru

**Александр Колычев,
к. т. н.
Борис Спиридонов,
к. х. н.
Ольга Хишко**

В технологии производства ППИ в качестве технологических покрытий корпусов широко применяется золото, серебро, никель и его сплавы. Важнейшей задачей полупроводниковой микроэлектроники является экономия золота или даже его замена на другие металлы и сплавы. При этом разработка способов и технологий монтажа микросоединений в ППИ должна приниматься с учетом максимального использования существующих в отрасли технологий и оборудования.

В производстве многих ППИ предусмотрена металлизация корпусов никелем и его сплавами. Так, для повышения температурной стойкости покрытий предназначен сплав Ni-V. Кроме этих покрытий используют алюминиевую металлизацию, которую получают различными методами: вакуумным алюминированием или алюминиевой плакировкой, которые пригодны только для пластмассовых и металлостеклянных корпусов, поэтому не решают проблему замены золота на корпусах приборов повышенной надежности.

В технологии изготовления микросхем типа КР1008ВЖ1 была рассмотрена возможность замены на траверах золотого покрытия алюминиевым, полученным электрохимическим способом из *n*-ксилольного электролита, что позволило уменьшить стоимость данных изделий в 2,5–3 раза [1].

В данной статье проанализированы электролиты алюминирования и коррозионно-электрохимическое поведение покрытий. Рассмотрено влияние поверхностно-активных веществ при электролизе и температуры отжига на свойства покрытий.

Электролиты алюминирования

Одним из способов получения алюминиевой металлизации является электролитическое алюминирование.

Особенность электроосаждения алюминия состоит в том, что он не может быть выделен путем электролиза водных растворов, поскольку стандартный электродный потенциал алюминия ($E^\circ = -1,66$ В) намного отрицательнее потенциала выделения водорода из воды ($E^\circ = -0,41$ В). Соответственно, в качестве растворителей используют органические апротонные, например, толуол или ксилол, которые не содержат подвижных атомов водорода. Эти растворители имеют высокую электрохимическую устойчивость и не восстанавливаются до потенциалов $-(3-3,5)$ В, а их анодное окисление близко к 1,0–1,5 В. Основными растворимыми компонентами в этих электролитах являются ионы металлов, а также органические и неорганические соединения, обладающие высокой растворимостью и электропроводностью.

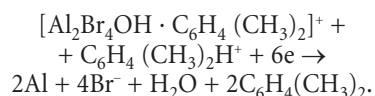
Существует достаточно большое число электролитов алюминирования, применяющихся на практике. Однако, как показали исследования, не все электролиты могут быть использованы для осаждения алюминия. Из числа разработанных электролитов можно выделить следующие группы, нашедшие практическое применение: эфирно-гидридные [2, 3], алюмоорганические [4, 5], этилбромидные [6], алкилбензолные [7, 8] и алкилбензолные с четвертичными аммониевыми соединениями [9, 10].

Из анализа литературных данных по электролитам алюминирования можно заключить, что все они неустойчивы, а алюминиевые покрытия, осаждаемые в узком диапазоне катодной плотности тока, имеют недостаточную адгезию к основе и неудовлетворительную структуру. Процесс электролиза затруднен использованием инертной атмосферы и закрытых электролизеров, поскольку при контакте электролитов с атмосферной влагой они разлагаются, а в некоторых случаях становятся взрывоопасными. Кроме того, отмывка деталей, покрытых алюминием, после электролиза осуществляется в органических растворителях. Все эти факторы ограничивают использование электролитов алюминирования в промышленном масштабе.

Наиболее стабильные результаты получены при электроосаждении алюминия из алкилбензолных электролитов. Перспективными следует считать ксилольные [11], при этом можно использовать как отдельные изомеры ксилола [12], так и их смесь [13].

Основными компонентами ксилольных электролитов являются бромид алюминия, изомеры ксилола и электропроводящие добавки — бромиды калия и натрия. В некоторых случаях через электролит пропускают газообразный HBr. В результате химических взаимодействий между компонентами электролитов алюминирования основными ионами, определяющими свойства растворов AlBr₃ в алкилбензолах, являются: [Al₂Br₅·ArH]⁺, [Al₂Br₄OH·ArH]⁺, ArH₂⁺, [CH₃AlBr₃]⁺, Al₂Br₇⁻, AlBr₄⁻ [14, 15].

Наиболее систематические исследования кинетики и механизма электроосаждения алюминия из алкилбензолных электролитов, в том числе ксилольных, проведены Л. Э. Симанавичюсом [16]. В соответствии с развиваемой теорией электроосаждения алюминия из ксилольных электролитов был предложен механизм осаждения алюминия по схеме:



Образующиеся в процессе электролиза различные комплексные ионы, а также протекающие под действием электрического тока сложные химические превращения усложняют выделение алюминия. По этой причине алюминиевые покрытия осаждаются сравнительно небольшой толщины (до 20 мкм).

Коррозионная стойкость покрытий

Анодное поведение гальванического алюминия в различных средах изучено в меньшей степени, чем электрометаллургического, который получают электролизом расплава оксида алюминия в смеси с криолитом.

Коррозионно-электрохимические свойства алюминиевых покрытий в нейтральной среде исследовались в растворе, имитирующем конденсат промышленной атмосферы

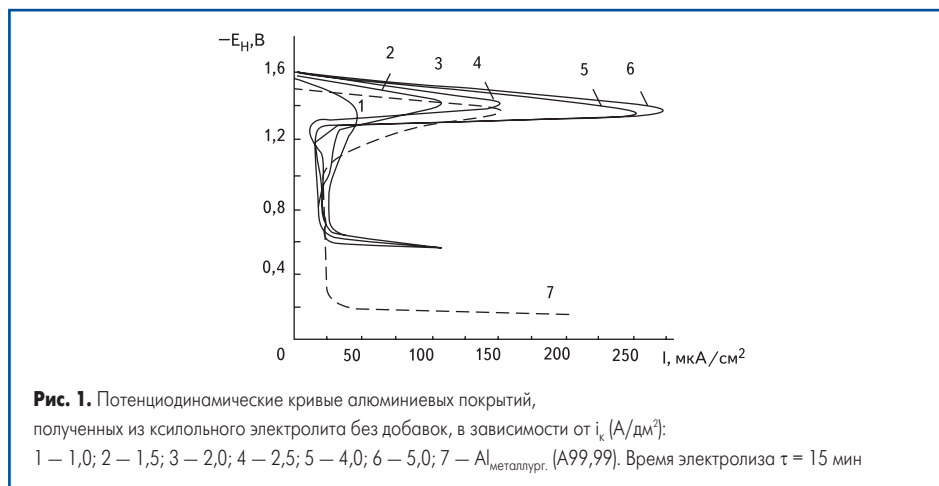


Рис. 1. Потенциодинамические кривые алюминиевых покрытий,

полученных из ксилольного электролита без добавок, в зависимости от i_k (А/дм²):

1 — 1,0; 2 — 1,5; 3 — 2,0; 4 — 2,5; 5 — 4,0; 6 — 5,0; 7 — Al_{металлург.} (А99,99). Время электролиза $\tau = 15$ мин

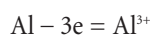
(КПА) состава (моль/л): NaCl — 0,01; Na₂SO₄ — 0,001; Na₂SO₃ — 0,001.

Алюминиевые покрытия получали из ксилольного электролита состава (г/л): бромид алюминия — 500, парафин — 5,0, ксилон — остальное. Электроосаждение алюминиевых покрытий осуществляли на медную основу.

Анодные потенциодинамические кривые снимались по известной методике [17], с применением катодной активации при $E = -2$ В.

Из анодных поляризационных кривых (рис. 1) видно, что эти кривые имеют характерные для пассивного металла, каким является алюминий, три кинетические области: активного растворения, активно-пассивного состояния и перепассивации.

Активное растворение алюминия происходит в соответствии с реакцией:



при потенциалах от $-1,58$ до $-1,34$ В.

В этом интервале потенциалов наблюдается появление максимума, которое обусловлено возникновением защитной пленки по реакции:

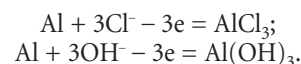


При дальнейшем смещении потенциала в положительную область скорость растворения алюминия замедляется и при потенциале пассивации $E_n \approx -1,4$ В становится равной скорости образования защитной оксидной пленки, при этом достигается предельный ток пассивации i_n .

При потенциалах, положительнее E_n , скорость роста оксидной пленки превышает скорость ее химического растворения и формируется защитная пленка, появляется характерный аномальный участок на анодной кривой, одновременно ток резко снижается до значения полной пассивации $i_{пп} \approx 25$ мкА/см². При дальнейшем увеличении потенциала до $-(0,66-0,6)$ В алюминий находится в активно-пассивном состоянии, при котором скорость анодного процесса практически не зависит от потенциала и в основном определяется скоростью химического растворения защитной пленки в электролите.

В присутствии хлорид-ионов (концентрация их в КПА равна 10^{-2} г-ион/л) происходит

постепенное вытеснение ими кислорода из защитной пленки и адсорбированного кислорода с поверхности электрода. Вследствие этого при достижении потенциала пробоя $E_{пр} \approx -0,6$ В оксидная пленка не возобновляется за счет прямого окисления. Анодный процесс образования защитного оксида заменяется анодным процессом образования легкорастворимого соединения металла с активным анионом и гидроксида алюминия:



Образование этих соединений затрудняет доступ кислорода к поверхности электрода и пассивацию алюминия.

Из рис. 1 видно, что на характер анодных поляризационных кривых влияет величина катодной плотности тока i_k , при которой осаждается алюминий. С увеличением i_k потенциал пассивации практически не изменяется. Это свидетельствует о том, что в данной среде природа пассивирующего слоя на поверхности алюминия не изменяется. Однако катодная плотность тока i_k оказывает заметное влияние на ток пассивации, который возрастает примерно в 5 раз (от 5 до 250 мкА/см²) при увеличении i_k от 1 до 4 А/дм².

Пробой оксидной пленки наступает при потенциале $E_{пр} \approx -0,6$ В и не зависит от i_k . Для электрометаллургического алюминия (А99,99) $E_{пр}$ достигает $-0,4$ В (рис. 1, кривая 7). Очевидно, на величину $E_{пр}$ оказывает влияние условие формирования защитной оксидной пленки, которая на гальваническом алюминии образуется более пористой и не такой сплошной, как на металлургическом алюминии.

Для количественной оценки защитных свойств гальванопокрытий применяется метод построения коррозионных диаграмм, позволяющий определить суммарный коррозионный ток в системе «основа — гальванопокрытие». В соответствии с этим методом на катодные (или анодные) поляризационные кривые переносят значения стационарных потенциалов изучаемой системы.

Определено [18] влияние режимов электролиза при получении алюминиевых гальванопокрытий на коррозионный ток $i_{кор}$ в КПА и установлено, что с увеличением катодной

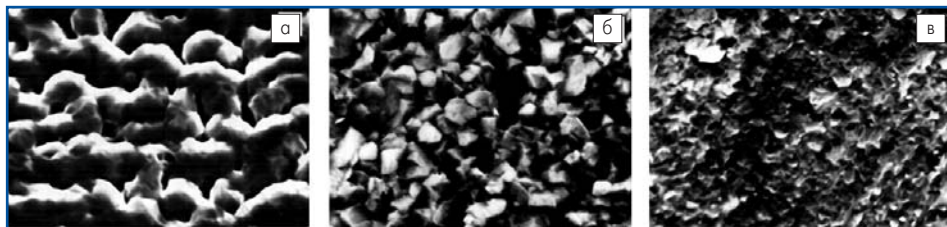


Рис. 2. Микроструктура поверхности алюминиевых покрытий, полученных из ксилольного электролита без добавок (а), с добавками парафина (б) и ДДДМ (в). Увеличение 2000 \times

Таблица 1. Зависимость скорости коррозии гальванического алюминия с различной толщиной (δ), полученного из ксилольных электролитов с добавкой ДДДМ, в КПА

Концентрация вводимой добавки, г/л	Режим электролиза			$-E_{\text{логр}}$, мВ	$-E_{\text{ст}}$, мВ	$i_{\text{кор}}$, мкА/см 2
	i_k , А/дм 2	τ , мин	δ , мкм			
0,5	1,0	1,0	1,5	700	690	–
0,5	1,0	20	2,8	740	780	160
0,5	1,0	30	3,6	790	760	200
5,0	1,0	10	1,1	1240	1200	100
5,0	1,0	20	2,1	1280	1250	50
5,0	1,0	30	2,7	1260	1220	10
0,5	0,5	30	2,4	580	630	40
0,5	1,0	30	3,6	740	670	180
5,0	0,5	30	2,5	1060	1000	15
5,0	1,0	30	2,7	1260	1220	10
5,0	2,0	30	3,2	1240	1240	23

плотности тока $i_{\text{кор}}$ постепенно снижается, так как возрастает толщина покрытий и соответственно снижается их пористость. С увеличением продолжительности электролиза стационарный потенциал $E_{\text{ст}}$ системы «алюминий гальванический — медная основа» сдвигается в отрицательную сторону, что объясняется увеличением толщины покрытий и снижением пористости. Поскольку сквозных пор становится меньше, то $E_{\text{ст}}$ по отношению к медной основе определяется природой алюминия и свойствами его защитной пленки.

Влияние поверхностно-активных веществ на свойства покрытий

С целью улучшения структуры покрытий в электролиты алюминирования вводят различные поверхностно-активные вещества (ПАВ) [19]. Установлено [20, 21] влияние некоторых органических добавок (парафина, 4,4'-диамино-3,3'-диметоксидифенилметан (ДДДМ) и др.) на коррозионную стойкость

алюминиевых покрытий. При введении этих добавок существенно улучшается микроструктура алюминиевых покрытий (рис. 2). Видно, что из электролита без добавок покрытия осаждаются с большим числом сквозных пор. Наиболее мелкокристаллические покрытия осаждаются из электролита с ДДДМ. Анодное поведение алюминия, полученного из ксилольных электролитов, в присутствии этих добавок имеет свои особенности и зависит от их концентрации в электролите. Например, введение 0,5 г/л ДДДМ повышает ток пассивации и сдвигает $E_{\text{пр}}$ до $-0,74$ В ($\tau = 20$ мин). При дальнейшем увеличении продолжительности электролиза резко возрастают токи пассивации и полной пассивации, что приводит к увеличению $i_{\text{кор}}$ до 200 мкА/см 2 ($E_{\text{ст}} = -0,76$ В) при $i_k = 1,0$ А/дм 2 и $\tau = 30$ мин (табл. 1).

С увеличением концентрации ДДДМ до 5 г/л изменяется характер анодных кривых, что особенно заметно при повышении $\tau_{\text{эл}}$ до 30 мин. Анодные кривые характеризуются появлением

катодного участка при потенциалах от $-1,53$ до $-1,2$ В, так называемой катодной петли (рис. 3), наличие которой указывает на переход системы из активного в пассивно-активное состояние, то есть относительно большей устойчивости пассивного состояния коррозионной системы. Подтверждением этому является сдвиг $E_{\text{ст}}$ в отрицательную сторону, что свидетельствует об уменьшении пористости гальванопокрытий при увеличении концентрации ДДДМ в электролите. Например, при изменении концентрации ДДДМ от 0,5 до 5 г/л потенциал алюминия становится отрицательнее на 0,4 В. Это приводит к снижению токов коррозии (табл. 1) в 20 раз (при $i_k = 1$ А/дм 2 и $\tau = 30$ мин).

При повышении i_k от 0,5 до 2 А/дм 2 потенциал алюминия также смещается в отрицательную сторону, а на анодных кривых появляются катодные петли. Из анализа коррозионных диаграмм (табл. 1) следует, что при низкой концентрации ДДДМ снижается устойчивость алюминия, а с повышением концентрации добавки до 5 г/л она заметно повышается. Более коррозионно устойчивыми являются алюминиевые покрытия, полученные из ксилольного электролита с добавкой 5 г/л ДДДМ ($i_{\text{кор}} = 10$ мкА/см 2) при $i_k = 1,0$ А/дм 2 и $\tau = 30$ мин).

Влияние температуры отжига на свойства покрытий

Отжиг алюминиевых покрытий влияет на характер E , i -кривых в КПА. Из рис. 4 видно, что на анодных кривых неотожженного алюминия, полученного из ксилольного электролита с ДДДМ, отсутствуют участки активного и пассивного состояний, которые появляются при отжиге. Это обусловлено особенностями структуры алюминия. Исследования поверхности покрытий показали, что электролитический алюминий имеет поликристаллическую структуру с малым размером зерен. Очевидно, на алюминии, не подвергнутом отжигу, поверхностная оксидная пленка тонкая и пористая, что подтверждается высоким значением $i_{\text{кор}} = 100\text{--}200$ мкА/см 2 .

Отжиг при 350 $^{\circ}\text{C}$ повышает коррозионную стойкость алюминиевых покрытий при-

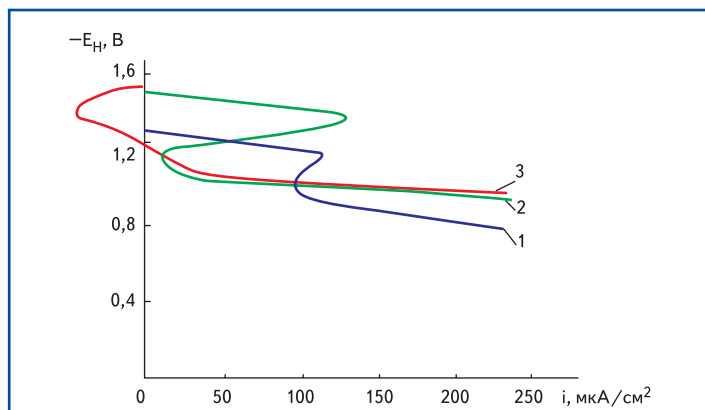


Рис. 3. Потенциодинамические кривые алюминия, полученного из ксилольного электролита с добавкой 5 г/л ДДДМ при времени электролиза τ (мин): 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30

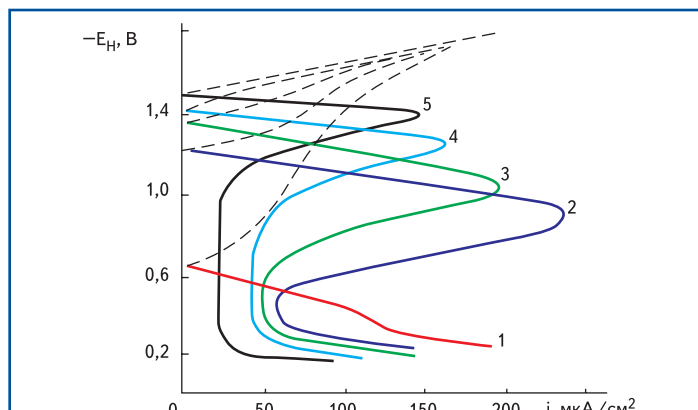


Рис. 4. Потенциодинамические анодные кривые неотожженного (1) и отожженного алюминия, снятые в КПА. Температура отжига, $^{\circ}\text{C}$: 2 — 350; 3 — 450; 4 — 550; 5 — Al металлургический (A99,99). Пунктирные кривые — катодные

Таблица 2. Стационарные потенциалы ($E_{ст}$) и погружения ($E_{погр}$), ток пассивации (i_p) и полной пассивации ($i_{пп}$) покрытий, отожженных при различных температурах, в КПА

Температура отжига, °С	$-E_{погр}$, В	$-E_{ст}$, В	i_p , мкА/см ²	$i_{пп}$, мкА/см ²
без отжига	0,92–0,86	0,42–0,40	–	–
350	0,84–0,81	0,39–0,38	240	56
450	0,76–0,74	0,36–0,35	205	50
550	0,54–0,50	0,34–0,32	165	45

мерно в 3,5 раза, причем на E , i -кривых появляется активная и пассивная области (рис. 4, кривая 2). С повышением температуры отжига до 550 °С область пассивации расширяется с 0,06 до 0,45 В, ток пассивации снижается с 240 до 165 мкА/см² (табл. 2), а E , i -кривая приобретает сходство с кривой электрометаллургического алюминия (рис. 4, кривая 5), при этом область пассивации несколько уже, а ток полной пассивации выше, чем у последнего ($i_{пп} = 45$ мкА/см²) примерно в 1,8 раза.

В присутствии Cl^- -ионов алюминий склонен к питтингообразованию. С увеличением температуры отжига коррозионная стойкость возрастает [22]. В литературе имеются данные о том, что при уменьшении размера зерна, например, стали X18H10T склонность к питтинговой коррозии возрастает. Следует отметить, что при образовании оксидов на металлах имеют место явления ориентационного соответствия [23], когда структура поверхностной пленки повторяет структуру металла. Поэтому можно предположить, что низкая коррозионная стойкость электролитического неотожженного алюминия обусловлена формированием дефектной защитной пленки. С увеличением температуры отжига растет размер зерна (при $T = 450$ °С до 0,83 мкм), структура покрытий характеризуется более правильной формой кристаллов [24]. Гранулы зерен становятся менее дефектными, на поверхности алюминия образуется пленка с лучшими защитными свойствами.

Литература

1. Варцов В. В., Перенов Д. А., Шульпин Г. П. Электроосаждение алюминием на выводных рамках интегральных микросхем // Электронная техника. Сер. 7. Технология, организация производства и оборудование. 1992. Вып. 6. С. 63–65.
2. Казаков В. А., Накамура Н., Иошко М. Электроосаждение алюминия в низкотемпературных расплавленных гидридных электролитах // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 1331–1334.
3. Couch D. E., Brenner A. J. A Hydride Both for the Electrodeposition of aluminium // J. Electrochem. Soc. 1952. V. 99. N 6. P. 234–244.
4. Dotzer R. Galvano-Aluminium and seine anodich oxidation // Chem. Jng. Techn. 1973. V. 45. С. 653–658.
5. Симанавичюс Л. Э., Станкенас А. Р. Исследование катодных процессов при электроосаждении алюминия из комплексов $Al(C_2H_5)_3$ с NaF // Исследования в области электроосаждения металлов. Вильнюс, 1971. С. 190–192.
6. Blue R. D., Mathers P. C. Electrodeposition of Aluminium from Non-Aqueous solution // Trans. Elektrochem Soc. 1934. V. 65. P. 339–355.
7. Peled E., Gileadi E. The Electrodeposition of Aluminium from Aromatic hydrocarbon // J. Electrochem Soc. 1976. V. 123. № 1. P. 15–19.
8. Capuano G. A., Davenport W. G. Electrodeposition of Aluminium from Alkyl Benzene Electrolyte // J. Electrochem Soc. 1971. V. 118. N 10. P. 1688–1695.
9. Симанавичюс Л. Э., Добровольскис П. П. Электроосаждение алюминия из электролитов некоторых четвертичных аммониевых соединений // Труды АН СССР ЛитССР. Сер. Б, 1972. Т. 5(72). С. 99–100.
10. Ширкис А. А., Симанавичюс Л. Э. Электролиты алюминирования с четвертичными аммониевыми соединениями, содержащими ароматическую группу // Труды АН СССР ЛитССР. Сер. Б, 1986. Т. 4(155). С. 16–24.
11. Симанавичюс Л. Э., Левинскене А. М. Некоторые свойства растворов бромистого алюминия в ксилоле // Электрохимия. 1966. Т. 2. Вып. 3. С. 353–355.
12. Симанавичюс Л. Э., Карпавичус А. П. Процессы, происходящие при электроосаждении алюминия из о-, м-, р-ксилольных растворов $AlBr_3$. // Труды АН СССР ЛитССР. Сер. Б, 1970. Т. 4(63). С. 139–146.
13. Бобряшов А. И., Спиридонов Б. А., Фаличева А. И. Коррозионная стойкость алюминиевых гальванопокрытий // Защита металлов. 1984. Т. 20. Вып. 2. С. 290–292.
14. Спиридонов Б. А., Фаличева А. И. Фото- и электрохимические процессы в алкилбензолных электролитах алюминирования // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 3. С. 295–299.
15. Халдеев Г. В., Шавкунов С. П., Шуруп Ю. А., Василюк А. А. Химические превращения при электроосаждении алюминия из алкилбензолных электролитов // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 3. С. 300–303.
16. Симанавичюс Л. Э. Механизм и основные закономерности процессов электроосаждения алюминия из алкилбензолных растворов. Автореф. дис. д-ра хим. наук. Вильнюс, 1988. 40 с.
17. Розенфельд И. Л., Персианцева В. П., Зорина В. Е. Исследование анодного растворения алюминия в нейтральных средах // Защита металлов. 1979. Т. 15. № 1. С. 89–95.
18. Розенфельд И. А., Фролова А. В. Определение токов коррозионных элементов на поверхности металлов с гальваническими покрытиями // Защита металлов. 1968. Т. 4. № 6. С. 680–686.
19. Симанавичюс Л. Э., Левинскене А. М. Некоторые свойства растворов бромистого алюминия в ксилоле // Электрохимия. 1966. Т. 2. Вып. 3. С. 353–355.
20. Зенин В. В., Спиридонов Б. А., Фоменко Ю. Л., Хишко О. В. Коррозионная стойкость алюминиевой металлизации контактных площадок полупроводниковых кристаллов // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН-2004»: Материалы II Все-российской конференции. Воронеж, 2004. С. 186–188.
21. Бобряшов А. И., Спиридонов Б. А., Фаличева А. И. Получение коррозионно-стойких алюминиевых покрытий путем введения в электролит органических добавок // Электронная техника. Сер. 7. Технология, организация производства и оборудование. 1989. Вып. 4. С. 13–19.
22. Томашов Н. Д., Чертова Г. П. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия. 1993. 413 с.
23. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР. 1959. 80 с.
24. Гранкин Э. А., Спиридонов Б. А., Фаличева А. И. Влияние температуры отжига на анодное растворение электролитического алюминия // Защита металлов. 1990. Т. 26. № 3. С. 421–425.