

Исследование нестационарных токовых режимов в гальваническом меднении в производстве печатных плат

В последнее время появилось много информации об использовании нестационарных токовых режимов в гальваническом меднении. Особое внимание уделяется импульсному реверсированному току. Возникла потребность в экспериментальном изучении этого режима. В данной статье представлены результаты начальных исследований, которые заключаются в определении влияния импульсного реверсированного тока на структуру осадка меди.

Марина Капица

marina_kapitsa@rambler.ru

Анна Грудина

Современные тенденции развития информационной технологии вызвали появление высокоплотных печатных плат с микропереходами, слоями резисторов и конденсаторов. При этом значительно возрос коэффициент отношения диаметра отверстия к его длине, что серьезно обострило проблему выравнивания металлизации на поверхности платы и в отверстиях.

Вся история производства печатных плат связана со стремлением технологов получить равномерное гальваническое покрытие на поверхности плат и в отверстиях. Неравномерность толщины осаждения обусловлена в основном двумя факторами: неравномерностью распределения плотности тока и концентрационной катодной поляризацией. До настоящего времени последнюю проблему успешно преодолевали интенсификацией обмена электролита у катодной поверхности: барботажем, покачиванием катодных штанг, применением ультразвука. Но с появлением в конструкциях плат мелких отверстий эффективность этих приемов резко снизилась, так как начала сказываться большая вязкость электролита. Что касается неравномерности распределения плотности тока, она меньше поддается управлению. В технологии печатных плат главный объект металлизации — сквозные, а теперь и глухие отверстия. Металлизация поверхности — побочный, неизбежный процесс, но выровнять градиенты тока в отверстиях и на поверхности никогда не удается [1, 2].

Сегодня используются различные приемы выравнивания металлизации. Одним из них является нестационарный электролиз — это электроосаждение металлов непостоянными периодическими токами различной формы. Данное направление позволяет «чисто электрическим путем», то есть изменением только формы и параметров рабочего тока гальванической ванны, управлять электродными процессами и тем самым воздействовать на скорость осаждения, структуру и физико-механические свойства осадков [3].

Для исследований был выбран импульсный реверсированный ток, поскольку существенным недостатком униполярного импульсного тока является малая рассеивающая способность режима, что необходимо учитывать особенно при меднении отверстий печатных плат.

Импульсный реверсированный ток складывается из прямого и обратного импульса. Импульсы прямого тока — это основные рабочие импульсы, но в каждый момент времени прямых импульсов осаждение протекает не так же, как при постоянном токе (рис. 1).

При импульсном электролизе помимо фарадеевской составляющей тока в каждом импульсе появляется составляющая тока, обусловленная перезарядом емкости электрода. Изменением длительности импульсов регулируется расстояние, на которое может удалиться фронт диффузии разряжающихся ионов. Крутой передний фронт импульсов обуславливает более быстрое возрастание электродного потенциала от минимального значения до максимального. Вследствие этого более интенсивно происходит обеднение ионами электролита вокруг растущего кристалла, линии тока перераспределяются,

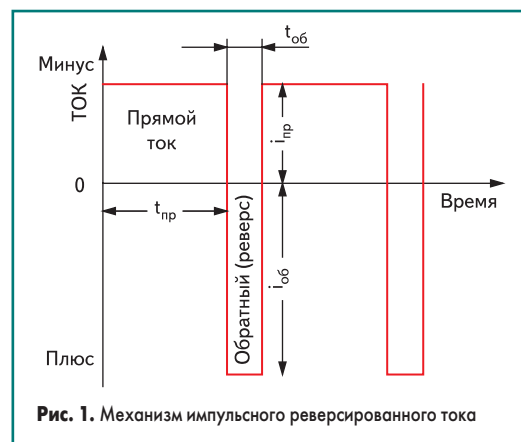


Рис. 1. Механизм импульсного реверсированного тока

и осаждение начинается на тех участках поверхности, в которых выше концентрация ионов. С ростом амплитуды прямого импульса повышается скорость образования кристаллических зародышей и, соответственно, скорость роста кристаллов. Сплошной начальный слой металла превращается в подкладку, то есть в основу для дальнейшего роста покрытия. В дальнейшем такая сплошная мелкокристаллическая подкладка способствует получению также сплошного мелкокристаллического осадка.

Действие импульсов обратного тока, в зависимости от величины создаваемой ими поляризации, заключается либо в частичном растворении покрытия, приводящем к обогащению катодита ионами, либо в изменениях, связанных с ее пассивированием. В первом случае амплитуда прямых импульсов и рабочая плотность тока могут быть выбраны большими, чем при стационарном электролизе. К тому же растворяются наиболее активные участки катода. Соответственно, поверхность становится энергетически однородной и активной для появления новых центров кристаллизации и равномерного осаждения металла при последующем прямом импульсе. Возможно также обнажение на плоских гранях растущих кристаллов дислокаций, в том числе винтовых. Наличие последних — необходимое условие спиралевидной формы роста кристаллов, вероятность которых возрастает с увеличением частоты.

Короткие прямые и обратные импульсы в совокупности со сверхвысокими амплитудами обуславливают существенную нестационарность электродных процессов, которая приводит к перераспределению центров кристаллизации и растущих граней кристаллов, что положительно влияет на структуру и свойства покрытий, (этому способствует чередование на катоде реакций разряда и ионизации). 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 руководствовались тем, что согласно проведенным исследованиям отношение длительности прямого импульса ($\tau_{пр}$) к длительности обратного импульса ($\tau_{об}$) должно в среднем быть (20–30)/1, а отношение плотности тока прямого импульса ($i_{пр}$) к плотности тока обратного импульса ($i_{об}$) в среднем должно быть 1/(2–4) (табл. 1). Данные соотношения являются оптимальными, так как обуславливают высокие мгновенные плотности тока в прямых импульсах, а следовательно, и разряд ионов при более отрицательных значениях потенциала по сравнению с режимами стационарного электролиза. Такой процесс благоприятствует измельчению структуры осадков, увеличивает число дефектов кристаллической решетки и соответственно изменяет физико-механические свойства покрытий [4].

В данных исследованиях изучение импульсного реверсированного электролиза велось

Таблица 1. Режимы импульсного реверсированного электролиза

$i_{пр}/i_{об}$, А/м ²	$\tau_{пр}/\tau_{об}$, мс	$i_{эф}$, А/м ²
400/1200	40/2	266
400/1200	70/4	314
400/400	220/20	333
500/500	220/20	417
500/1000	20/1	428
500/1500	50/5	318
600/1600	40/2	495
500/2000	30/2	344
500/2000	40/2	381
500/2000	50/2	403
500/2000	50/3	358
500/2000	50/5	345
500/2000	60/2	484
500/2000	60/4	344
500/2000	80/5	353
400/1600	40/2	304
400/1600	50/2	323
400/1600	60/4	275
400/1600	70/4	292
400/1600	100/7	269
400/1600	250/12	308

в сернокислом электролите гальванического меднения, который отличается от стандартного меньшим содержанием (практически наполовину) основных компонентов — $CuSO_4$ и H_2SO_4 , что позволило увеличить рассеивающую способность, которая несколько снижается для нестационарных режимов электролиза. Особый интерес вызвало исследование действия некоторых стандартных для гальванического меднения добавок (БЭСМ+ОС-20 и тиомочевина+желатин) в условиях нестационарного электролиза (табл. 2). Покрытие осаждалось толщиной 10 мкм при температуре 18–20 °С.

У полученных покрытий были исследованы наиболее важные при производстве печатных плат физико-механические свойства: эластичность (измерялась методом перегиба), микротвердость, которая измерялась посредством прибора ПМТ-3М нагрузкой 50 г. Микротвердость предоставляет возможность сделать вывод о включении органических добавок в структуру осадка и косвенно судить о пластичности. Микроструктура поверхности медных осадков изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-56 LV (рис. 2).

Все полученные при импульсном реверсированном токе покрытия обладали удовлетворительными свойствами для операции гальванического меднения в производстве печатных плат (значение пластичности не опускалось ниже 6%), но наиболее оптимальными оказались свойства покрытий, полученных из электролита № 2 (значение пластичности достигало 12%, что вдвое больше нормы). Это говорит о благоприятной совместной работе данной добавки с импульсными реверсированными токами.

При изучении микроструктуры полученных покрытий было выявлено улучшение

Таблица 2. Составы электролитов

Компонент	Состав № 1	Состав № 2	Состав № 3
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$, г/л	40–60	40–60	40–60
H_2SO_4 , г/л	50–60	50–60	50–60
NaCl, г/л	0,05	0,05	0,05
БЭСМ, г/л	–	0,04	–
ОС-20, г/л	–	0,6	–
тиомочевина, г/л	–	–	0,009
желатин, г/л	–	–	0,004

структуры осадков при импульсных реверсированных режимах (по сравнению со стационарным режимом в исследуемом электролите с добавками и без).

Так, из электролита № 1 и № 3 были получены равномерные, светлые матовые осадки гальванической меди с мелкокристаллической структурой.

Наилучший результат опять же показал электролит с добавкой БЭСМ + ОС-20, так как полученные из него покрытия в большинстве своем блестящие, плотные, равномерные и имеют настолько дисперсную структуру, что ее не удалось выявить на электронном микроскопе при увеличении $\times 85\ 000$ раз.

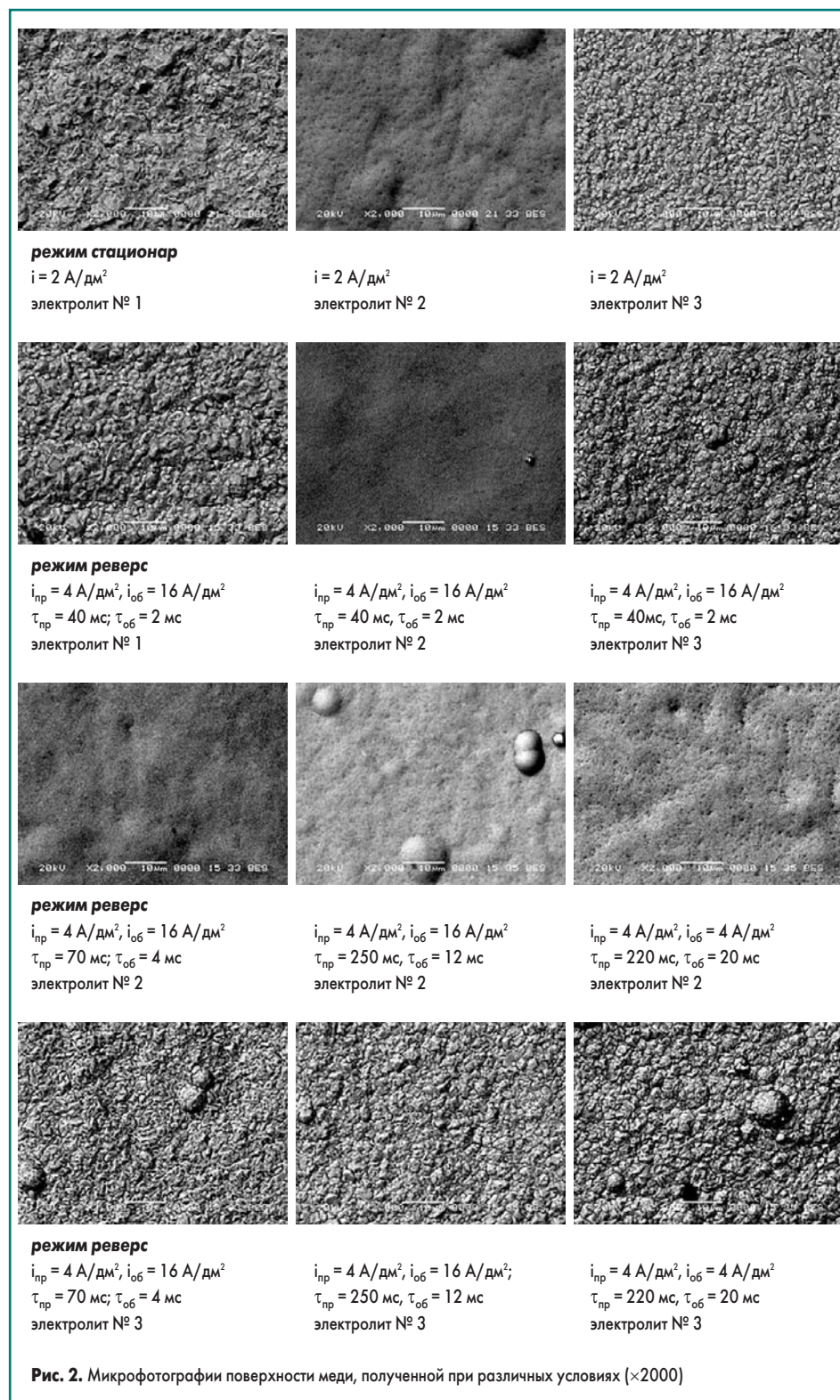
Большое значение имеет эластичность осаждаемого слоя меди, так как в условиях эксплуатации платы подвергаются нагреву и происходит тепловое расширение слоя меди и материала, из которого изготовлена плата. Коэффициент линейного расширения эпоксидного полимера в 5 раз больше, чем коэффициент линейного расширения меди, поэтому в результате термоударов в слое меди, осаждаемом на стенках отверстий, возникают значительные напряжения, и, если медь не эластична, происходит ее разрыв в переходном отверстии, что приводит к выходу из строя всего блока.

Результаты измерения эластичности медных покрытий, полученных на импульсных реверсированных режимах, представлены в таблице 3.

Наибольшие значения эластичности имеют покрытия, полученные из электролита № 2. При сравнении режимов импульсного реверсированного электролиза видно, что наибольшие значения эластичности имеют покрытия, полученные при $i_{пр}/i_{об} = 400/1600$ А/м², $i_{пр}/i_{об} = 400/400$ А/м² и $\tau_{пр}/\tau_{об} = 250/12$ мс, $\tau_{пр}/\tau_{об} = 220/20$ мс соответственно.

В ходе исследований была обнаружена зависимость микротвердости покрытий от длительности обратного импульса, причем для базового электролита как с добавками, так и без них, а именно с увеличением времени обратного импульса микротвердость уменьшается. Также при более подробном изучении микроструктуры поверхности была обнаружена зависимость размеров блоков мозаики от времени обратного импульса: с увеличением времени обратного импульса размер блоков мозаики увеличивается.

При оценке микроструктуры полученных осадков можно предположить, что у покрытий, полученных из электролита № 2, наблюдался послойный рост осадка. Следует иметь в виду, что на начальном этапе осаждения пер-


Таблица 3. Эластичность медных покрытий (%)

$i_{пр}/i_{об}, \text{ A/м}^2$	$\tau_{пр}/\tau_{об}, \text{ мс}$	Электролит № 1	Электролит № 2	Электролит № 3
400/1200	40/2	6	8	6
400/1200	70/4	6	8	6
400/400	220/20	7	12	8
400/1600	40/2	6	9	6
400/1600	70/4	6	9	6
400/1600	250/12	7	10,5	7
400/1600	60/4	6	7	6
400/1600	80/5	6	8	6

воначальный размер зерен определяется условиями нуклеации и роста на используемой подложке. поскольку в данных исследованиях осаждение меди велось на идентичную основу, то структура растущего осадка повторяла структуру металла основы (эпитаксиальный рост). Считается, что слоистые осадки образуются вследствие периодически наступающей полной блокировки поверхности катода ПАВами. Повышение плотности тока в прямом импульсе, по сравнению со стационарными режимами, увеличивает число активных, одновременно растущих мест поверхности катода. Учитывая некоторые особенности теории нуклеации для данных условий, можно предположить формирование двухмерных зародышей.

Таким образом, исследования показали, что импульсный реверсированный электролиз позволяет получать равномерные, плотные, мелкодисперсные и даже блестящие осадки с хорошими физико-механическими свойствами. Для реализации указанных режимов можно использовать серноокислый электролит № 2. Целесообразно использование добавки БЭСМ+ОС-20, которая является стандартной добавкой гальванического меднения, но, тем не менее, дает хорошие результаты при импульсном реверсированном электролизе. В ходе дальнейших исследований будет изучена возможность применения режимов импульсно-реверсированного электролиза для изготовления многослойных печатных плат по технологии Micro-via.

Литература

- Ляйзинг Г., Штар И. Тенденции развития печатных плат // Технологии в электронной промышленности. 2005. № 5.
- Ковальский Е. Металлизация отверстий печатных плат с высоким коэффициентом отношения диаметра отверстия к его длине // Технологии в электронной промышленности. 2005. № 2.
- Медведев А. С., Семенов П. И. Импульсная металлизация печатных плат // Технологии в электронной промышленности. 2005. № 4.
- Костин Н. А., Кублановский В. С., Заблудовский В. А. Импульсный электролиз. Киев: Наукова думка. 1989.
- Заузолков И. В., Пузаков В. В., Руденков В. Л. Особенности электрокристаллизации меди в серноокислых электролитах в условиях нестационарных токов // Прикладная химия. 1988. № 7.
- Рыбалко А. В., Бобанова Ж. И. Катодные процессы в условиях подачи тока импульсами с крутыми передними фронтами // Гальванотехника и обработка поверхности. 1995. № 8.
- Костин Н. А., Заблудовский В. А., Иругов Б. С. Меднение печатных плат импульсным реверсированным током // Защита металлов. 1984. № 2.
- Черненко В. И., Литовченко К. И., Папанова И. И. Прогрессивные импульсные и переменноточковые режимы электролиза. Киев: Наукова думка. 1988.