

# Гальваническое осаждение функциональных покрытий в нестационарных режимах электролиза

**Функциональные гальванические покрытия, широко применяемые для электронных компонентов, собираемых с помощью пайки или микросварки, должны обладать комплексом электрофизических и физико-механических свойств, обеспечивающих высокую надежность аппаратуры. Для формирования заданных свойств покрытий перспективно применение новых методов гальванического осаждения в нестационарных режимах.**

**Инна Кузьмар  
Лариса Кушнер**

**Владимир Ланин,  
д. т. н., профессор**

vlanin@bsuir.by

**Александр Хмыль,  
д. т. н., профессор**

alesvsh@bsuir.by

## Свойства гальванических покрытий

Высококачественные функциональные гальванические покрытия на основе благородных металлов — серебра и золота — получили большое распространение в производстве изделий электроники. Развитие электроники вызвало переориентацию технологии гальванических покрытий в направлении получения функциональных материалов с заданными электрофизическими, технологическими и коррозионно-стойкими свойствами. Особое внимание уделяется рецептурам электролитов с добавками высокотвердых дисперсных компонентов, а также практике формирования заданных свойств покрытий с помощью функциональных добавок и использования нестационарных режимов электролиза.

Наряду с общими требованиями к гальваническим покрытиям, такими как механическая прочность, беспористость, стойкость к атмосферным и коррозионным воздействиям, предъявляются жесткие требования к электрофизическим параметрам тонких металлических слоев: удельному и контактному сопротивлению, стабильности этих параметров в условиях эксплуатации, а также к технологическим свойствам покрытий, обеспечивающих свариваемость и паяемость [1].

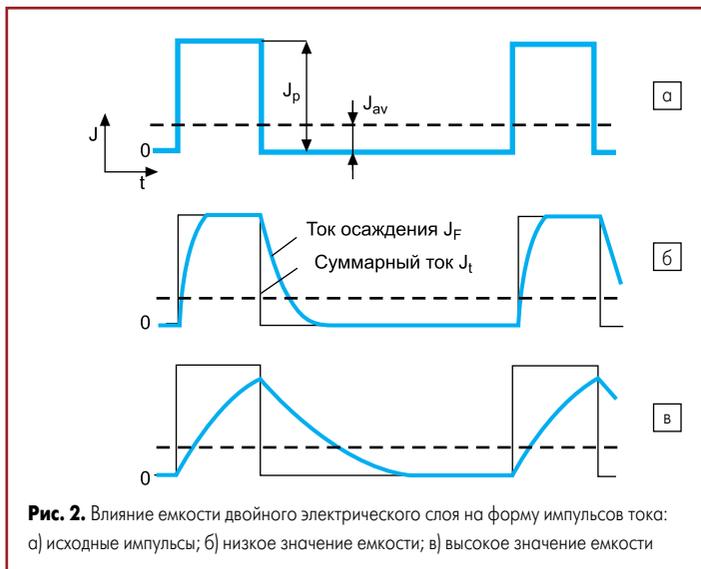
Одним из важнейших и широко применяемых видов функциональных покрытий корпусов интегральных схем (ИС) и непланарной стороны кремниевых кристаллов являются покрытия на основе золота. Золото обладает уникальными свойствами, которых не имеют другие металлы. Оно отличается самой высокой стойкостью к воздействию агрессивных сред, а по электро- и теплопроводности уступает лишь серебру и меди. Особенно важно для микросистемной электроники то, что золото образует низкотемпературные соединения эвтектического типа с кремнием, германием и индием, которые обладают проводимостью определенного типа. Отсутствие оксидных пленок и высокая пластичность золота создают условия для получения микросоединений термокомпрессионной при температуре +300...320 °С, а также паяных соединений кристалла с корпусом [2]. Золотое покрытие широко применяется в производстве печатных и многослойных плат для обеспечения стабильных электрических свойств и паяемости проводников. Золотом покрывают также контактные поверхности соединителей различной конструкции, что обеспечивает стабильность контактного электрического сопротивления (рис. 1).

Основными параметрами золотого покрытия, влияющими на качество сборочных операций (пайка кристалла к корпусу и присоединение выводов), являются: твердость, чистота поверхности, электрическая проводимость, контактное электрическое сопротивление, пористость и паяемость. При толщине золотого покрытия корпусов менее 3 мкм необходимо обеспечить твердость покрытий не более 800 МПа, при этом содержание золота в покрытиях должно быть не ниже 99,9%. Получение золотого покрытия высокой степени чистоты (99,99%) позволяет уменьшить толщину золота до 2 мкм.

Контактное сопротивление электрических соединений зависит от многих факторов: удельной электрической проводимости, твердости, пластичности и коррозионной стойкости покрытий, площади и шероховатости фактической поверхности контакта, усло-



Рис. 1. а) СВЧ-разъем; б) многослойная печатная плата с металлизацией отверстий



вий нанесения покрытий и т. д. Пористость называют одним из основных свойств покрытий, считая ее ответственной за коррозионную стойкость изделий. Поры в покрытии могут располагаться перпендикулярно подложке и под углом к ее поверхности, иметь разную форму, размеры и характер распределения.

Высокая стоимость золотого покрытия, его дефицитность и снижение надежности контактных соединений в процессе эксплуатации вызывают необходимость разработки новых, более экономичных покрытий. Ряд проблем корпусирования ИС вытекает из задач автоматизации их сборки и сокращения стоимости корпусов, прежде всего за счет уменьшения расхода драгоценных металлов. Поиски путей экономии драгоценных металлов привели к разработке технологии осаждения тонких золотых покрытий толщиной 0,1–0,25 мкм [3]. Снижение толщины золотого покрытия с 3–6 до 0,1 мкм требует обеспечения качества получаемых микросварных соединений. Использование корпусов с тонким золотым покрытием снижает их стоимость в пять раз по сравнению с обычными корпусами.

В электронике золото осаждают как мягкое финишное покрытие для внутреннего монтажа ИС золотой или алюминиевой проволокой, а также как твердое — для электрических соединителей и контактов, где требуется низкое контактное электрическое сопротивление [4]. В последнее время мягкое золотое покрытие используют для формирования матричной структуры выводов корпусов BGA.

В начале 1990-х годов в производство печатных плат стали внедрять покрытие из химического никеля/иммерсионного золота (ENIG), которое представляет собой тонкую (около 0,05–0,2 мкм) золотую пленку, наносимую поверх подслоя никеля (4–5 мкм). Золото хорошо растворяется в припое, не подвержено быстрому потускнению и окислению и обеспечивает лучшую плоскостность, чем у HASL, при сохранении хорошей паяемости. Ровный, мелкокристаллический и малопористый слой золота обеспечивает хорошую паяемость и защищает никель от окисления, а никель, в свою очередь, выполняет функцию барьера между медью и золотом, предотвращая их взаимную

диффузию и последующее окисление меди, ведущее к образованию не смачиваемой припоем поверхности. Иммерсионное золото имеет хорошую адгезию к слою никеля; ENIG можно наносить до или после паяльной маски [5]. Известны также три вида дефектов, связанных с использованием финишного покрытия ENIG: пористое золотое покрытие, охрупчивание золота и эффект «черной контактной площадки».

Существенными недостатками серебряных покрытий являются их низкая твердость и износостойкость, а также склонность к потемнению, которая обусловлена образованием на поверхности серебра сульфидов и оксидов. Введением в электролиты серебрения порошков корунда М10 или М20 повышают твердость покрытий с 0,9–1 до 1,2–1,6 ГПа, которая сохраняется через 1,5 года после образования покрытия. Износостойкость увеличивается в 1,5–2,5 раза, а пористость покрытий снижается до 2–5 пор/см<sup>2</sup>. Частицы корунда, находящиеся в электролите (до 0,7 вес. %), оказывают сглаживающее действие на покрытия, причем с увеличением концентрации корунда образуются более гладкие покрытия. Максимальная твердость покрытий получена при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup>.

Содержание корунда существенно влияет на механические свойства покрытий, практически не изменяя их электрические свойства, что объясняется образованием псевдосплава. Так, контактное сопротивление составило 1,2 мОм для чистых покрытий и 1,28 мОм для композиционных покрытий, а износостойкость покрытий повысилась в два-три раза [6].

### Формирование функциональных гальванических покрытий

Одним из перспективных направлений улучшения качества функциональных покрытий является осаждение их на периодическом токе. Применение периодического тока позволяет оперативно управлять технологией формирования толщины покрытия, снизить количество включаемых примесей и пор, повысить плотность и износостойкость покрытий.

Главные особенности импульсного электролиза:

- Высокие значения мгновенной плотности тока увеличивают скорость осаждения и ускоряют процесс зародышеобразования.
- Наличие времени выключения тока положительно влияет на протекание процессов диффузии, адсорбции и десорбции ионов.

Установки импульсного электролиза генерируют импульсы тока амплитудой от 10 до 200 А, с длительностью от 50 до 100 мс и частотой 10–1000 Гц. На форму импульсов тока оказывает влияние двойной электрический слой на межфазной границе «электрод–раствор», который обладает емкостной составляющей [7] (рис. 2).

Суммарный ток складывается из тока осаждения  $J_F$  и емкостного тока  $J_C$ :

$$J_t = J_C + J_F \quad (1)$$

Ток осаждения (составляющая Фарадея) определяется следующим выражением:

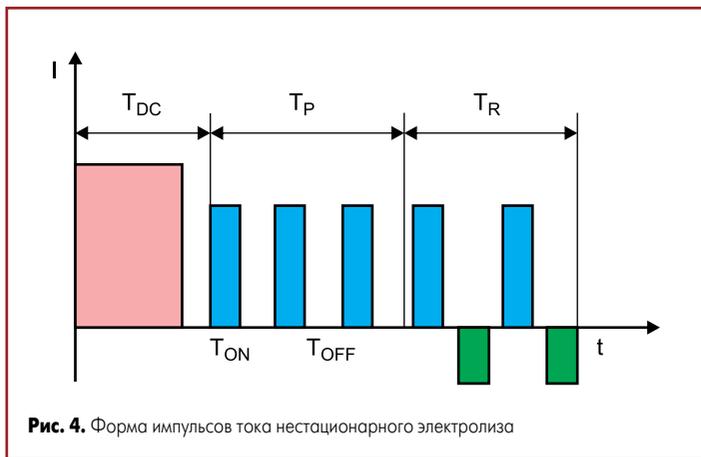
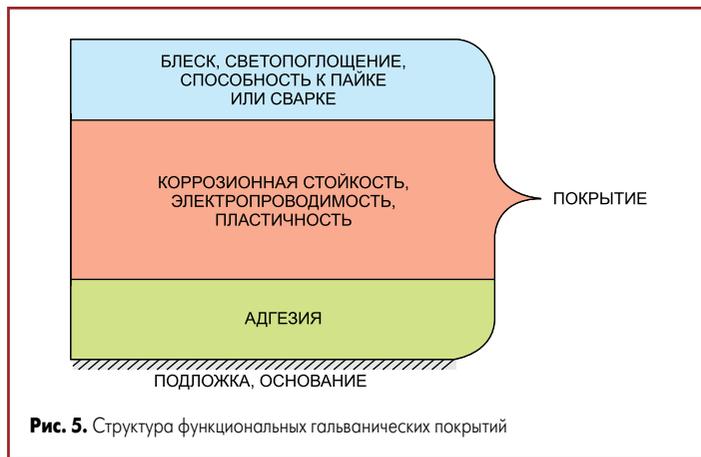
$$J_F = J_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left\{-\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right\} \right], \quad (2)$$

а емкостная составляющая — соотношением:

$$J_C = dQ/dt = C d\eta/dt, \quad (3)$$

где  $\alpha$  — константа;  $z$  — заряд иона;  $F$  — постоянная Фарадея;  $\eta$  — выход по току;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — длительность импульса;  $C$  — емкость двойного электрического слоя;  $t$  — время.

Новые возможности формирования функциональных свойств гальванических покрытий дают методы нестационарного электролиза: чередование импульсного, реверсного и асимметричного переменного тока. Для формирования функциональных гальванических покрытий с автоматизированным управлением электролизом по программе на основе программируемого контроллера со встроенным микропроцессором разработана программно-управляемая установка нестационарного электролиза (ПУНЭЛ) [8] (рис. 3). В ПУНЭЛ автоматически изменяются:


**Рис. 4.** Форма импульсов тока нестационарного электролиза

**Рис. 5.** Структура функциональных гальванических покрытий

форма тока (постоянный, переменный, импульсный, реверсный, асимметричный и др.), его амплитуда, длительность импульсов прямого и обратного токов, паузы между ними, углы отсечки, а также длительность работы установки в различных режимах. Обеспечена стабилизация среднего и максимального тока в нагрузке с точностью 1%, индикация как обрыва в цепи нагрузки, так и короткого замыкания с автоматическим отключением установки. Измеритель тока определяет максимальную нагрузку отдельно для прямого и реверсного тока с индикацией совместно с текущими значениями параметров данного цикла. Предусмотрен подсчет и индикация количества электричества, прошедшего через гальваническую ванну, что позволяет автоматически учитывать расход металла.

Установка обеспечивает максимальный ток нагрузки от 10 до 150 А, длительность импульсов тока от 20 мс до 10 с и длительность цикла программы от 1 до 99 мин. Отработаны программы нестационарных режимов (рис. 4), обеспечивающие получение в одной гальванической ванне многослойных высококачественных покрытий, каждый слой которых отличается как своей структурой, так и физико-механическими свойствами (рис. 5). Так, режим формирования первого слоя обеспечивает хорошую адгезию к подложке, второго — коррозионную стойкость, электропроводность и пластичность, а наружного слоя — отражающую способность для декоративных покрытий либо паяемость или свариваемость для функциональных покрытий.

При импульсном электролизе коэффициент цикла осаждения составляет [9]:

$$K_{OC} = T_{ON} / (T_{ON} + T_{OFF}) = T_{ON} f, \quad (4)$$

где  $T_{ON}$  — длительность импульса;  $T_{OFF}$  — время выключения.

### Свойства функциональных гальванических покрытий

При импульсном электролизе выход по току для медных покрытий увеличился с 82 до 94%, а пористость тонких золотых покрытий (1,5–2,0 мкм) снизилась с 400 до 10 пор/см<sup>2</sup> [10]. Износостойкие серебряные покрытия получены импульсным электролизом из нецианистых ванн с добавками ультрадисперсного ал-

маза (УДА). Микротвердость покрытий возросла с 0,7–1 до 1,4 ГПа при содержании УДА в электролите 15 г/л [11]. При длительном хранении твердость серебряных покрытий снижается до 0,5 ГПа, а покрытий серебро–УДА — до 0,9 ГПа. Таким образом, включение в покрытие ультрадисперсного алмаза обеспечивает большую стабильность твердости во времени. Полученные результаты хорошо согласуются с размером зерна покрытий, равным для покрытий без УДА 0,544–0,573 мкм при 3 А/дм<sup>2</sup> и 1,12 мкм для покрытий из электролита с 5–15 г/л УДА. Износостойкость покрытий серебро–алмаз в два–четыре раза превышает износостойкость серебряных покрытий, что объясняется измельчением структуры, более плотной упаковкой кристаллов и увеличением опорной поверхности слоев за счет сглаживания их рельефа.

Введение в дицианоаргентатный электролит серебра УДА в количестве 0,5–15 г/л приводит к измельчению осадка и уменьшению размера блоков мозаики с 33,4 до 30,5 нм при плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup> и с 31,1 до 29,5 нм при 3 А/дм<sup>2</sup>. С увеличением плотности тока с 1 до 4 А/дм<sup>2</sup> при 15 г/л УДА размер блоков уменьшается с 31,1 до 27,7 нм. Измельчение зерна осадка обусловлено, по-видимому, тем, что адсорбированные частицы препятствуют росту зерен.

Нарушение структуры матрицы, вызываемое диспергированием в ней частиц посторонних веществ, может привести к повышению или понижению внутренних напряжений. Для серебряных покрытий с включением частиц УДА характерны напряжения сжатия, величина которых практически не изменяется при содержании УДА в электролите до 5 г/л и составляет 0,25–0,27 ГПа при 1 А/дм<sup>2</sup> и 0,16 ГПа при 3 А/дм<sup>2</sup>. С увеличением содержания УДА в электролите происходит рост внутренних напряжений. С ростом плотности тока наблюдается некоторое снижение величины напряжений с минимумом при 3 А/дм<sup>2</sup>.

Параметр решетки КЭП «серебро–УДА» увеличивается с 4,0785 до 4,0863 А с ростом концентрации УДА в электролите, что обусловлено увеличением содержания примесей в осадке. Изменение параметра решетки согласуется с изменением внутренних напряжений в покрытиях. В серебряных осадках, полученных из дицианоаргентатного электролита, реализуется аксиальная текстура с осью [11].

Степень текстурированности практически не изменяется с ростом концентрации УДА в электролите. Максимальная степень текстуры наблюдается при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup>.

Контактные сопротивления серебряных покрытий и покрытий серебро–алмаз при нагрузке 100 г близки и составляют 1,4–1,7 мОм, что объясняется, по-видимому, образованием не истинного, а псевдосплава, так как вторая фаза не реагирует с матрицей. Таким образом, введение в электролит серебра 1–15 г/л УДА позволяет формировать мелкокристаллические полублестящие композиционные покрытия с повышенной твердостью, износостойкостью и электрическими характеристиками, практически не отличающимися от чистого металла.

Выход по току серебряных покрытий в рабочем интервале плотности постоянного тока близок к 100%, а на импульсном токе при частоте 10 Гц и средней плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup> — 96–99% и мало зависит от скважности импульсов.

Паяемость покрытий определяли по коэффициенту растекания дозированной заготовки припоя ПОС-61 массой 250 мг в присутствии спиртоканифольного флюса при температуре 220 ± 5 °С. Результаты проведенных исследований паяемости серебряных покрытий приведены в таблице 1. Некоторое ухудшение паяемости покрытий серебро–УДА наблюдается лишь при концентрации микрочастиц алмаза 15 г/л в электролите. По значению коэффициента растекания больше 80% паяемость композиционных серебряных покрытий можно считать хорошей [12].

Коррозионная стойкость покрытий определялась регистрацией поляризационных кривых на потенциостате ПИ-50-1.1 в потенциостатическом режиме и расчетом скорости и тока растворения при анодной поляризации. Так, токи растворения серебряного покрытия толщиной 6 мкм, полученного при 1 А/дм<sup>2</sup>, составили: без УДА — 0,14 мкА/мВ, а с 15 г/л

**Таблица 1.** Паяемость серебряных покрытий

Содержание микрочастиц алмаза в электролите, г/л	Коэффициент растекания припоя, %	
	J = 1 А/дм <sup>2</sup>	J = 2 А/дм <sup>2</sup>
0	82,7	79,6
5	82,2	80,1
10	79,6	83,5
15	77,5	78,5

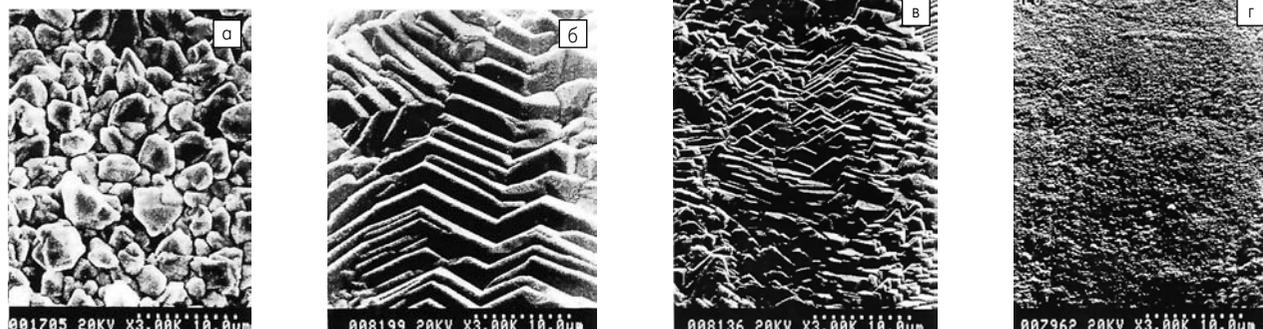


Рис. 6. Морфология поверхности Ag-покрытий, осажденных: а) на постоянном; б) реверсном (900:100 мс); в) импульсом ( $q = 5, f = 1$  Гц); г) импульсом ( $q = 5, f = 100$  Гц) токах ( $\times 5000$ )

Таблица 2. Морфология поверхности покрытий в зависимости от режимов электролиза

Режим осаждения	Средний размер зерен, мкм	Количество зерен на единицу площади
ПТ $i = 1$ А/см <sup>2</sup>	0,6–0,8	30
ИТ $q = 1,25$	0,3–0,4	40
ИТ $q = 2$	1,6–2,5	6
ИТ $q = 3,5$	1,2–1,8	5
РТ $f = 4,5$	0,8–1,2	9
ПТ+ИТ	0,6–1,1	11
ПТ+РТ	1,2–2,3	3
ПТ+ИТ+РТ $q = 2$	0,4–1,2	8
ПТ+ИТ+РТ $q = 3,5$	0,5–1,5	6

УДА — 0,15 мкА/мВ. Более низкие значения плотности тока позволяют формировать более коррозионно-стойкие покрытия. Так, при плотности тока 0,2 и 0,3 А/дм<sup>2</sup> ток коррозии равен 0,05 мкА/мВ. С уменьшением толщины покрытия ток коррозии возрастает. Существенное влияние на защитные свойства покрытий оказывают нестационарные режимы электролиза, которые понижают ток коррозии до 0,04 мкА/мВ.

С увеличением скважности импульсов тока коррозионная стойкость КЭП возрастает. Это обусловлено уменьшением размера зерен и повышением плотности слоев, перекрыванием сквозных пор за счет прерывания процесса осаждения и формирования многослойного покрытия. Анализ морфологии поверхности на растровом электронном микроскопе Hitachi S-806 приведен в таблице 2.

Покрытия, осажденные импульсным током при низкой скважности ( $q = 1,25$ ), имеют мелкозернистую структуру. С увеличением скважности структура становится более зернистой, но при этом и более пластичной. Введение УДА повышает износостойкость серебряных покрытий в два-четыре раза, измельчает структуру, обеспечивает более плотную упаковку кристаллов и увеличение опорной поверхности слоев за счет сглаживания их рельефа. Морфология поверхности серебряных покрытий, осажденных в различных режимах электролиза с плотностью тока 1 А/дм<sup>2</sup>, приведена на рис. 6. Применение нестационарных режимов электролиза способствует значительному улучшению износ- и коррозионной стойкости, что обеспечивает снижение толщины покрытия и экономию драгоценных металлов.

Прочность микросварных соединений, полученных по покрытию, осажденному на импульсном токе, зависит от скважности тока (рис. 7). С увеличением скважности до 3,5 прочность микросварных соединений повышается до значения 16,7 сН. Дальнейшее увеличение скважности импульсного тока ведет к снижению прочности микросварного соединения из-за уменьшения площади соприкосновения проволоки с покрытием в связи с увеличением шероховатости поверхности [13].

Активация процесса микросварки подогревом до +200 °С приводит к увеличению прочности в среднем на 15%, так как увеличивается пластичность покрытия и, тем самым, площадь взаимодействия микропроволоки и материала покрытия.

Нестационарные режимы электролиза оказывают значительное влияние на структуру и свойства золотых покрытий: происходит уменьшение параметра решетки, размеров блоков, внутренних напряжений и др. В покрытиях, формируемых на периодических токах, размер блоков мозаики снижается до 242 А, а напряжения растяжения переходят в напряжения сжатия. Наиболее текстурированные покрытия получены на частоте 25 Гц и при скважности, равной 2 [14].

**Заключение**

Применение нестационарных режимов электролиза при осаждении серебряных и золотых покрытий позволяет при высокой производительности процесса электролиза получать покрытия с мелкозернистой структурой, повышенной износ- и коррозионной стойкостью при малой толщине, а также хорошую паяемость и стабильно высокую прочность микросварных соединений. Введение микрочастиц алмаза повышает износостойкость композиционных серебряных покрытий в два-четыре раза, измельчает структуру, обеспечивает более плотную упаковку кристаллов и увеличение опорной поверхности слоев за счет сглаживания их рельефа.

Использование таких покрытий при изготовлении современных изделий электроники позволяет применить локальное серебрение и золочение с меньшей толщиной без ухудшения их качества, что обеспечивает экономию благородных металлов и уменьшает себестоимость изготовления изделий.

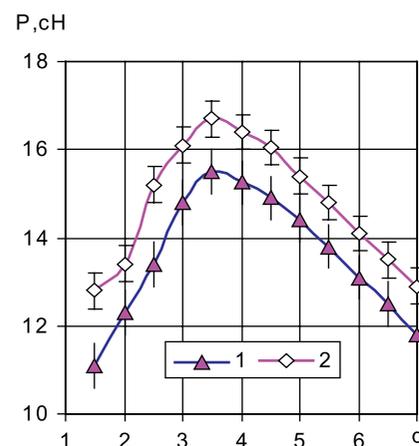


Рис. 7. Зависимость прочности микросварных соединений от скважности тока: 1 — без активации; 2 — с активацией подогревом до +200 °С

**Литература**

1. Груев И. Д., Матвеев Н. И., Сергеева Н. Г. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры. М.: Радио и связь, 1988.
2. Гуськов Г. Я., Блинов Г. А., Газаров А. А. Монтаж микроэлектронной аппаратуры. М.: Радио и связь, 1986.
3. Емельянов В. А., Ланин В. Л., Ласточкина Н. Ф. Сборка ИМС в корпусах с ультратонким покрытием // Материалы, технологии, инструменты. 1998. Т. 3. № 2.
4. Шкундина С. Финишные покрытия под поверхностный монтаж современной элементной базы // Печатный монтаж. 2011. № 2.
5. Okinaka Y., Hosnino M. Some Resent Topics on Gold Plating for Electronics Applications // Gold Bulletin. 1998. No. 31 (1).
6. Бельский М. А., Иванов А. Ф. Электроосаждение металлических покрытий. М.: Металлургия, 1985.
7. Ibl N. Some Theoretical Aspects of Pulse Electrolysis // Surface Technology. 1980. No. 10.
8. Ануфриев Л. П., Достанко А. П., Куценко В. М. и др. Программно-управляемые процессы и оборудование для нанесения покрытий на ИЭТ // Электронная промышленность. 1988. № 4 (172).
9. Devaraj G., Guruvian S., Seshadri S. K. Pulse Plating // Materials and Physics. 1990. No. 25.

10. Chadrasekar M. S., Pushpavanam M. Pulse and Pulse Reverse Plating- Conceptual, Advantages and Applications // *Electrochimica Acta*. 2008. No. 53.
11. Кушнер Л. К., Хмыль А. А., Мушовец И. И. Формирование износостойких композиционных электрохимических покрытий на основе серебра с УДА / *Материалы, технологии, инструменты*. 1998. Т. 3. № 2.
12. Емельянов В. А., Ланин В. Л., Кушнер Л. К., Хмыль А. А. Оценка паяемости гальванических покрытий токопроводящих элементов электронной аппаратуры // *Электронная техника*. Сер. 7. 1990. Вып. 3 (160).
13. Lanin V. L., Kuchner L. K., Bondarik V. M. Weldability and Solderability of Composition Silver Coatings // *Proceeding of Inter. Conf. "Electronics-2000"*. Kaunas, 2000.
14. Кушнер Л. К., Хмыль А. А., Кузьмар И. И. Влияние периодических токов на структуру золотых покрытий // *Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств*. Мат-лы II Междунар. конф. Новополок. 15–17 мая 2002.