

Лазерная технология интенсификации гальванического осаждения функциональных покрытий

Предложена лазерная технология активации процесса электрохимического осаждения в режиме импульсного тока и определены режимы, позволяющие увеличить скорость осаждения покрытий и формировать локальные структуры с улучшенными физико-механическими свойствами. Применение лазерного излучения в период действия импульса тока активирует процесс кристаллизации металла, а в период паузы — ускоряет процессы диффузии ионов за счет микроперемешивания.

**Александр Купо
Владимир Ланин
Александр Хмыль**

Методы и устройства лазерной активации гальванического осаждения

В производстве изделий электроники широко применяются функциональные покрытия, обеспечивающие комплекс физико-химических, электрофизических и технологических свойств материалов и деталей. Среди методов формирования покрытий выделяются методы гальванического осаждения, отличающиеся существенными преимуществами [1–3]:

- простота состава технологических сред для электролиза;
- большая толщина покрытия (десятки микрометров);
- легкость управления технологическим процессом и его стабильность в течение длительного производственного цикла;
- низкая стоимость технологического оборудования;
- высокая производительность труда при использовании групповых методов;
- формирование покрытий при невысокой температуре.

Однако этим методам присущи и определенные недостатки:

- высокие внутренние напряжения в покрытиях могут негативно влиять на надежность изделий;
- сложность локального осаждения покрытий.

В настоящее время для устранения указанных недостатков применяют лазерную активацию процессов гальванического осаждения функциональных покрытий. Варьируя в широких пределах параметры лазерного излучения (ЛИ), можно получать разнообразные по стехиометрическому составу, структуре и морфологии покрытия. Корректировка длины волны ЛИ, воздействующего на электрохимическую систему, вызывает не только изменение количественных характеристик процесса, но и качественные изменения. Так, при воздействии ЛИ инфракрасного диапазона имеет место термический механизм активации процесса, а под влиянием видимого и ультрафиолетового излучения могут быть

инициированы фотохимические явления. При поглощении коротковолнового импульса ЛИ наносекундной длительности происходят электронное возбуждение, фотоионизация и фотодиссоциация молекул электролита. В результате повышается концентрация активных частиц — электронов, ионов, возбужденных молекул, нарушается термодинамическое равновесие в среде, что обуславливает возможность новых механизмов воздействия на электрохимические процессы.

Обобщенная схема установки для активированного ЛИ электроосаждения металлов [1] показана на рис. 1.

При электроосаждении металлов используются лазеры, работающие как в непрерывном, так и в импульсном режиме. Для юстировки установки и корректировки диаметра лазерного пучка необходимы фокусирующие системы. Толщину слоя электролита, облучаемого в электролитической ячейке, выбирают такой, чтобы можно было пренебречь поглощением излучения электролитом. Если это условие не выполнено, следует производить учет абсорбционных потерь. Для изготовления катода используют материалы с низкой теплопроводностью.

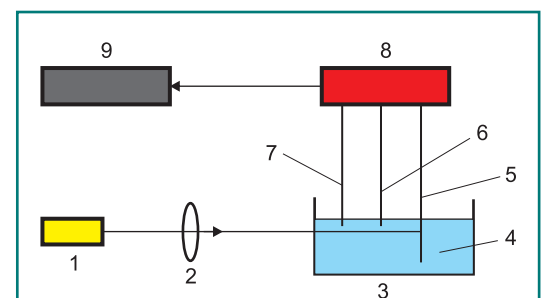
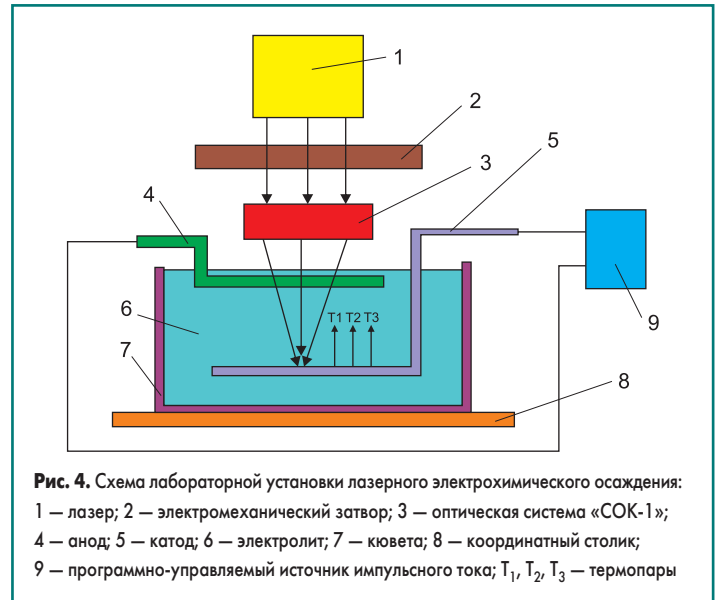
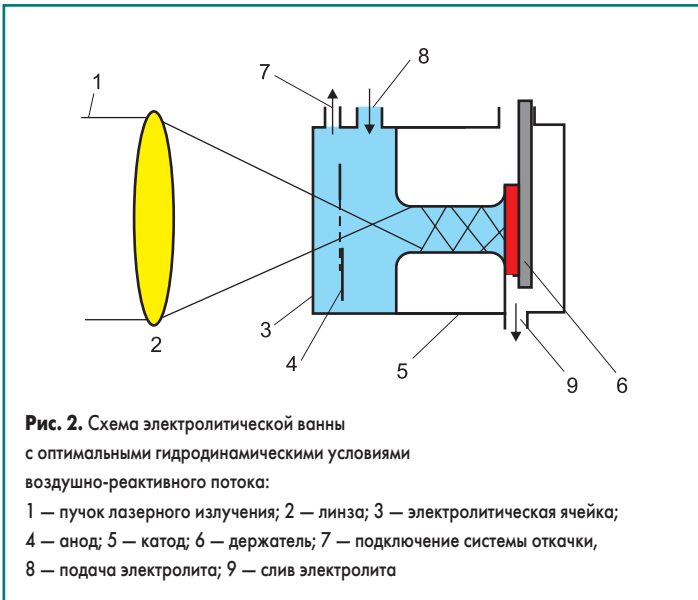


Рис. 1. Схема установки лазерной активации электроосаждения металлов: 1 — источник ЛИ; 2 — фокусирующая система; 3 — электролитическая ванна; 4 — электролит; 5 — катод; 6 — электрод сравнения; 7 — анод; 8 — стабилизатор напряжения; 9 — самописец



Применение быстрых потоков электролита способствует значительному увеличению скорости лазерного электрохимического осаждения покрытий. На рис. 2 изображена схема электролитической ванны с обеспечением оптимальных гидродинамических условий воздушно-реактивного потока [2]. В данной установке лазерный луч направлен через выпуклую линзу к форсунке, из которой с высокой скоростью истекает поток электролита. Существенное повышение скорости осаждения металла можно объяснить локальным нагреванием электролита и вызванным им усиленным перемешиванием содержимого ванны в области границы фаз. При предельно больших значениях силы тока толщина диффузионного слоя заметно уменьшается и достигается значительное увеличение массы переносимого вещества.

Лазерное формирование функциональных гальванических покрытий

Электрохимическое осаждение покрытий проводилось в электрохимических ячейках из материала, инертного по отно-

шению к электролиту и прозрачного для ЛИ. Применялись лазеры, работающие как в непрерывном, так и в импульсном режиме. Для экспериментов по изучению процессов лазерной активации был выбран наиболее оптимальный по типу и параметрам лазер с учетом зависимости коэффициентов отражения различных материалов от длины волны ЛИ, коэффициента ослабления излучения электролитом доли лучистой энергии, поглощаемой электролитом и подложкой. Основными параметрами, характеризующими лазерную активацию, следует считать энергию излучения в импульсе, его длительность, диаметр светового пятна на обрабатываемой поверхности. В качестве активного элемента лазера применен алюмо-иттриевый гранат (АИГ, λ = 1,06 мкм). Лазеры на АИГ обладают предпочтительными теплофизическими характеристиками, низким порогом генерации и высокой механической прочностью, способны выдержать без разрушения значительные тепловые нагрузки. В силу этих особенностей лазеров на основе АИГ возможно создание экономичных установок, обеспечивающих технологические процессы в том числе и для лазерной гальванотехники [3].

Задействованная в эксперименте лазерная установка «Квант-12» (рис. 3) имеет следующие параметры: режим работы — импульсно-периодический; энергия лазерного излучения в импульсе — 12 Дж; длительность импульса — (1–4) × 10⁻³ с; частота следования импульсов — 1–60 Гц.

Геометрические характеристики сформированного на поверхности лазерного пятна определяются свойствами потока излучения, положением обрабатываемого предмета относительно фокуса оптической системы и параметрами самой системы. Диаметр светового пятна *d* в фокальной плоскости равен [2]:

$$d \approx f' \operatorname{tg} \gamma \approx f' \gamma,$$

где *d* — диаметр светового пятна; γ — угол расходимости пучка; *f'* — фокусное расстояние оптической системы.

Уменьшить диаметр пятна можно в результате уменьшения фокусного расстояния *f'* объектива или угла расходимости γ . Уменьшение *f'* нецелесообразно, поскольку оно сопровождается сокращением длины рабочего отрезка объектива и обуславливает необходимость предохранения линзы от повреждений продуктами взаимодействия лазерного излучения с материалом. Достижение диаметра пятна фокусировки в несколько микрометров в сочетании со значительным по длине рабочим отрезком реализуется с помощью оптических систем «СОК-1» и «СОК-2», имеющих автоматический защитный затвор. Движение затвора синхронизировано с подачей лазерных импульсов таким образом, что в течение генерации импульса визуальная оптическая система перекрывается.

Основным параметром, определяющим протекание процесса лазерной активации в соответствии с тепловым механизмом, является интенсивность ЛИ. Для сравнения результатов при варьировании временных параметров режима генерации используют усредненную по времени плотность мощности, характеризующую эффективность лазерного воздействия $Q = (4Ef)/(\pi d^2)$.

Схема лабораторной установки, предназначенной для изучения влияния ЛИ на процесс




Рис. 5. Лазер LS-2137U

электролитического осаждения металлов, представлена на рис. 4. Измерение температуры производилось с интервалом 60 с и продолжалось до момента достижения стационарного режима. Одновременно посредством оптической системы «СОК-1» выполнялись измерения диаметра лазерного пятна, формирующегося из металла в окрестности зоны воздействия ЛИ. Для проведения исследований поперечное сечение лазерного пучка изменялось оптической системой «СОК-1» так, чтобы на катоде формировалось пятно диаметром 200–600 мкм. Мощность ЛИ измерялась с помощью твердотельного калориметра ИКТ-1М с использованием нейтральных светофильтров. Размеры зоны воздействия ЛИ определяли двумя способами: с помощью большого инструментального микроскопа NU-2, а также оптической системой «СОК-1».

Излучение лазера (1), после прохождения электромеханического затвора (2) и оптической системы «СОК-1» (3), фокусировалось на катоде (5). Анод (4) и катод (5) подключались к блоку питания типа Б5-49 (9). Кювета (7) с электролитом (6) помещалась на координатный столик (8), посредством которого обеспечивались перемещение кюветы и юстировка оптической системы. Анод (4) имел отверстие, предназначенное для прохождения ЛИ через электролит (6) к катоду (5). К медному катоду (5) эквидистантно на расстояниях 0,5–1 мм приваривались константановые проволочки для измерения температуры в процессе электролиза одновременно в трех радиально расположенных точках.

Для исследований механизма лазерной активации электрохимических процессов использован импульсный лазер LS-2137U. Внешний вид лазера представлен на рис. 5. В качестве активного элемента в лазере LS-2137U предусмотрен алюмо-иттриевый гранат, активированный неодимом. Особенность данного лазера заключается в том, что при соответствующей юстировке резонатора он может генерировать излучение четырех длин волн: 213; 532; 355 и 266 нм. Энергия в импульсе при генерации на длинах волны составляла: на 532 нм — 536–448 мДж, на 355 нм — 140–222 мДж, на 266 нм — 93–120 мДж и на 213 нм — 18–21 мДж. Длительность импульса варьировалась в пределах 6–8 нс, а частота следования импульсов — в интервале 0,1–10 Гц.

Свойства функциональных гальванических покрытий

Основное назначение ЛИ в соответствии с фототермическим механизмом активации

состоит в транспортировке возможно большего количества лучистой энергии к границе раздела «электролит — твердое тело». При реализации воздействия ЛИ в соответствии с фотохимическим механизмом, напротив, важно, чтобы как можно большая доля энергии ЛИ поглощалась в электролите, инициируя реакции диссоциации. При прохождении ЛИ через слой электролита наблюдается уменьшение его интенсивности и снижается эффективная тепловая мощность излучения, падающего на обрабатываемую поверхность.

Для исследований выбраны наиболее широко распространенные электролиты: сернокислый меднения, сернокислый никелирования, ферроцианидный серебрения, сернокислый оловянирования и цианистый серебрения. С учетом спектральных характеристик указанных электролитов в диапазоне длин волн 200–1100 нм рассчитаны показатели поглощения электролитов (табл. 1).

Таблица 1. Значения показателя поглощения ϵ (см⁻¹) электролитов при интенсивности излучения $I = 10^{10}$ Вт/м²

Тип электролита	Длина волны λ , мкм			
	0,266	0,355	0,532	1,06
Сернокислый меднения	0,01	0,083	0,017	0,617
Сернокислый никелирования	0,753	0,213	0,057	0,587
Цианистый серебрения	0,011	0,305	0,093	0,105
Ферроцианидный серебрения	0,015	0,293	0,087	0,097
Сернокислый оловянирования	0,012	0,162	0,041	0,323

На основе данных таблицы 1 сделан аргументированный выбор источника ЛИ, наиболее эффективно действующего на электролит (показатель поглощения такого излучения электролитом максимален) или практически не влияющего на свойства электролита, но оказывающего воздействие непосредственно на поверхность электрода (что соответствует минимальному значению ϵ).

Однако практически сложно обеспечить идеальные условия для эффективного воздействия одновременно и на электролит, и на поверхность металла, а потому чаще всего используются компромиссные варианты активации процессов. При этом необходимо знать точно интенсивность ЛИ, как поглощенного электролитом, так и падающего на поверхность электрода.

Активизации процессов электролиза с улучшением функциональных свойств покрытий способствуют также методы, основанные

на подборе состава электролита, изменении его температуры и кислотности, использовании периодических токов специальной формы. Впрочем, методы модификации состава электролита, например, такие как введение блескообразующих, выравнивающих и антипиттинговых добавок, обладают рядом недостатков, начиная с высокой стоимости и заканчивая загрязнением электролита продуктами разложения указанных добавок. Все эти недостатки связаны с необходимостью усложнения гальванического оборудования. Наиболее перспективно применение в процессах формирования электрохимических покрытий импульсного тока (ИТ) в сочетании с ЛИ. Поэтому были изучены закономерности процессов в стационарном и импульсном режимах электролиза при совместном использовании ЛИ.

Исследование микроструктуры металлических покрытий проводилось оптическим методом — это позволяет сравнить особенности микроструктуры покрытия вблизи зоны теплового воздействия (ЗТВ) ЛИ и за ее пределами. За границами ЗТВ поверхность всех осадков имеет мелкокристаллическую структуру. На поверхности хаотически расположены обусловленные выделением водорода микродефекты. В зоне действия ЛИ и в ее ближайшей окрестности формируется локальный осадок (ЛО), в 1,5–4 раза превышающий диаметр теплового лазерного источника. Толщина ЛО заметно больше (до 5–10 раз) покрытия в периферийной зоне, не подверженной тепловому влиянию. Однако его линейные размеры увеличиваются с ростом интенсивности ЛИ до определенного предела. Затем наблюдается ухудшение микромеханических свойств и даже лазерная деструкция осадка и материала подслоя. Характер и структурные особенности ЛО металлов существенно зависят от параметров ЛИ.

В результате анализа структуры ЛО и электрохимического фона вблизи зоны теплового воздействия ЛИ установлено, что на поверхности можно выделить пять ярко выраженных зон (рис. 6). Характер поверхности ЛО в пределах каждой из зон одинаков и имеет свои структурные особенности по сравнению с другими зонами. При высоких плотностях мощности ЛИ ($\sim 5 \times 10^{10}$ – 10^{11} Вт/м²) наблюдается сквозное отверстие (зона 1), обусловленное рекристаллизацией осадка и выносом металла по механизму лазерной абляции. Далее следует радиально симметричная область оплавленного металла (зона 2), затем крупнозернистые

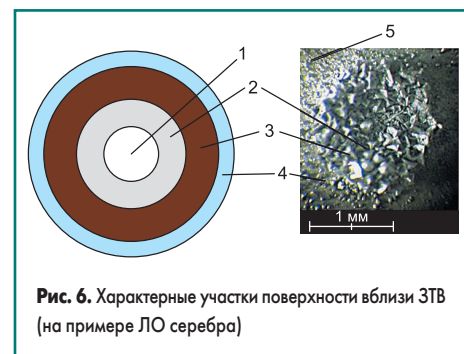


Рис. 6. Характерные участки поверхности вблизи ЗТВ (на примере ЛО серебра)

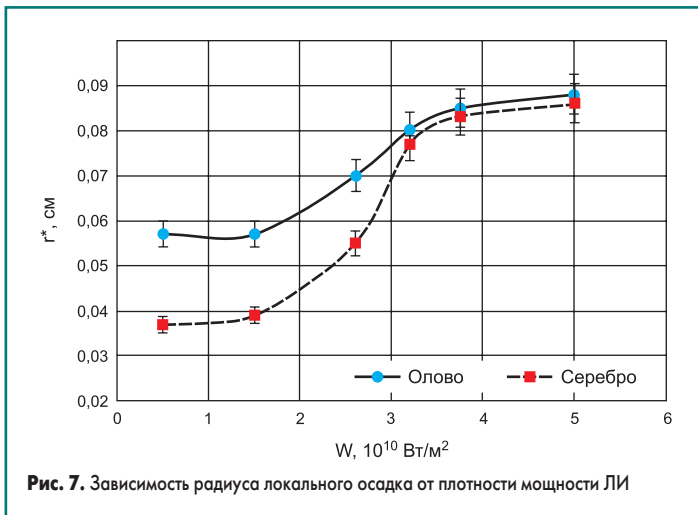


Рис. 7. Зависимость радиуса локального осадка от плотности мощности ЛИ

структуры с каплями застывшего металла (зона 3) и участки поверхности крупнокристаллической структуры (зона 4), плавно переходящие в зону 5, которой свойственна мелкокристаллическая структура поверхности за пределами ЛО.

Наибольшее разнообразие структуры поверхности наблюдается при максимальных значениях энергетического параметра Q. Самой интересной для микротопологического, микромеханического и электрофизического исследования является зона 4, которая представляет собой результат суперпозиции электрохимического и лазерного воздействий.

Исследования формирования локальных осадков в стационарном режиме электролиза проводились для ряда металлов: никель, олово, серебро и медь — при оптимальных режимах с использованием указанных типов электролитов. При этом варьировались интенсивность ЛИ I (усредненная плотность мощности теплового источника ЛИ Q) и материал подложки. Обобщенные экспериментальные результаты, характеризующие режимы наибольшей скорости роста покрытия без эффекта лазерной рекристаллизации, свойственные зоне 4 (рис. 7), представлены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры локальных осадков при лазерном электрохимическом осаждении

Материал осадка	Материал подложки	I, 10 ¹⁰ Вт/м ²	Q, 10 ⁸ Вт/м ²	Высота осадка H _{max} , мкм	Диаметр осадка d, мм
Никель	Медь	1,57	0,63	8,5	0,5
	Ковар	0,92	0,43	7,5	0,7
Медь	Молибден	3,7	1,6	45	0,6
	Вольфрам	2,3	1,3	75	0,5
	Ковар	3,3	1,5	70	0,6
Олово	Молибден	3,5	1,4	71,3	0,6
	Вольфрам	2,7	1,3	73,3	0,5
	Ковар	3,3	1,5	68,2	0,6

В локальных осадках серебра, полученных в сходных экспериментальных условиях, также выделялись характерные структурные зоны, и динамика роста диаметра ЛО сравнима в диапазоне плотности мощности ЛИ (1–5) × 10¹⁰ Вт/м² с тенденцией для оловянного покрытия, но процесс роста локального осадка проходил с меньшей эффективностью. Кинетику формирования ЛО, которая одновременно является результатом адсорбции и кристаллизации, с одной стороны, и десорбции, с другой стороны, можно охарактеризовать временем релаксации [3]. В результате анализа динамики размеров осадка выявлено, что с увеличением плотности мощности ЛИ время стабилизации процесса роста ЛО уменьшается. При этом период релаксации при осаждении олова варьирует в пределах 30–50 с, а при осаждении серебра он составляет 40–120 с.

Наблюдаемые особенности в структуре ЛО, обусловленные различным энергетическим вкладом ЛИ, объясняются в рамках термодинамики фазовых переходов. Температура подложки T_в окрестности ЗТВ ЛИ в среднем увеличивается с ростом Q, а при фиксированном значении Q убывает вдоль радиальной компоненты от центра ЗТВ [4]. Это подтверждает высказанное предположение, что тепловые процессы явля-

ются основным фактором, определяющим механизм формирования характерных зон ЛО. При температурах выше некоторого критического значения преобладают процессы рекристаллизации, однако при их существенном превышении происходит лазерная абляция не только локального осадка, но и подложки, что и наблюдается при образовании сквозного отверстия в подложке.

Для легкоплавких металлов с относительно невысокими коэффициентами отражения (олово и медь) тепловые процессы в ЗТВ протекают более интенсивно даже при меньших в несколько раз значениях интенсивности ЛИ. Например, на подложках из вольфрама при усредненной плотности мощности Q, находящейся в пределах (1,3–2,1) × 10⁸ Вт/м², в центре ЗТВ ЛИ формируется купол локального осадка, и его высота увеличивается с ростом Q. При этом скорость осаждения в центре пятна превышает соответствующую характеристику для фона в 10–15 раз. Дальнейшее увеличение энергии приводит к сглаживанию купола с образованием «кратера» в центральной части.

Теплофизические свойства подложки влияют только на количественные характеристики процесса осаждения. Например, на подложках из молибдена процесс реиспарения меди становится преобладающим при более высоких значениях Q, чем на подложках из вольфрама. Влияние природы подложки на процесс формирования ЛО меди можно объяснить, учитывая механизм теплового воздействия ЛИ в области ЛО. Плотность мощности ЛИ в приповерхностном слое подложки определяется, в частности, теплопроводностью материала. С увеличением коэффициента теплопроводности материала подложки возрастает доля энергии, отводимой от зоны обработки, и, следовательно, уменьшается эффективность теплового воздействия ЛИ. В связи с этим каждая стадия формирования локального осадка при осаждении на подложках из молибдена, для которого коэффициент теплопроводности выше, чем для вольфрама, начинается при более высокой плотности энергии ЛИ. В результате исследований показано, что наряду с интенсивностью I на скорость осаждения влияет и временной режим генерации.

Исследована скорость электрохимического осаждения серебра из ферроцианидного электролита на медные подложки при трех различных режимах электролиза при толщине слоя электролита 20 мм: 1) стационарный (плотность постоянного тока i_к = 0,1–0,5 А/дм²); 2) импульсный (частота следования импульсов f = 10 Гц, скважность импульсов n = 10, τ_и = 10 мс, τ_п = 90 мс, амплитудное значение плотности тока i_к = 1–5 А/дм²); 3) комбинированный (импульсный режим тока (ИТ) при активирующем действии ЛИ (ПМ W = (1–5) × 10¹⁰ Вт/м², λ = 1,06 мкм).

На рис. 8 представлена зависимость высоты ЛО серебра в указанных режимах от времени осаждения. Анализ полученных зависимостей показывает, что скорость осаждения покрытия при плотности постоянного тока i_к = 0,1 А/дм² составляет при катодном выходе по току, равном 100%, — 4 мкм/ч. Увеличение плотности тока до 0,3 А/дм² приводит к увеличению скорости осаждения до 10,5 мкм/ч, поскольку катодный

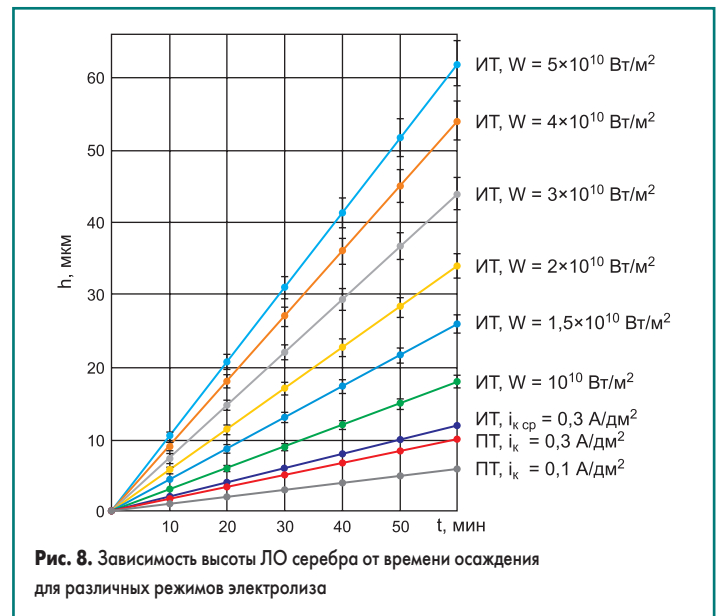


Рис. 8. Зависимость высоты ЛО серебра от времени осаждения для различных режимов электролиза

выход металла по току сокращается до 90%, а покрытие получается со сниженной отражательной способностью.

Это происходит вследствие того, что при данной плотности тока начинается параллельный процесс на катоде — выделение водорода, который, естественно, приводит к дефициту ионов металла в прикатодном слое. На ИТ при той же средней плотности тока $i_{к\text{ ср}} = 0,3 \text{ А/дм}^2$ покрытия получают мелкокристаллическими с плотноупакованной структурой и блестящей поверхностью. Причем катодный выход по току увеличивается до 100%, так как во время паузы происходит интенсивный процесс диффузии ионов металла из объема электролита к поверхности катода.

Это позволяет поднять рабочую плотность тока и увеличить скорость осаждения серебра до 12–14 мкм/ч. Действие ЛИ в паузах между импульсами приводит к разогреву границы раздела «катод-электролит», что, в свою очередь, вызывает микроперемешивание и еще в большей степени активизирует процесс транспортировки заряженных частиц к катоду. Процесс лазерной активации происходит на очень ограниченном локальном участке поверхности катода диаметром 0,2 мм. Вследствие этого наблюдается перераспределение средней плотности тока на катоде,

и на облученном участке она может быть увеличена в 5–10 раз. Повышение температуры подложки в процессе осаждения вызывает уменьшение поверхностной плотности микродефектов в осадке, что обеспечивает улучшение его эксплуатационных характеристик. Закономерности, полученные при исследовании процесса серебрения, сохраняются и при активации ЛИ сернокислого электролита меднения. При этом скорость осаждения медных покрытий при одновременном воздействии импульсного тока и импульсов ЛИ может быть доведена до 100–120 мкм/ч.

Заключение

Активация процесса электролиза ЛИ может быть обусловлена как термохимическими, так и фотохимическими явлениями. При использовании ЛИ ИК-диапазона наиболее вероятен тепловой механизм воздействия, в то время как излучение УФ- и видимого диапазонов инициирует фотохимические реакции, а именно диссоциацию молекул и увеличение концентрации активных частиц. Комбинированный метод, сочетающий импульсное действие тока и лазерную активацию электрохимического процесса, представляется наиболее перспективным в технологиях микроэлектроники,

в том числе для формирования объемных выводов интегральных микросхем, прецизионных межслойных соединений в монтажных платах, так как расширяются технологические возможности и обеспечивается локальность процесса. Оптимальное значение интенсивности лазерного ЛИ для получения качественных локальных структур с высокой скоростью осаждения составляет $\sim 10^{10} \text{ Вт/м}^2$.

Литература

1. Груев И. Д., Матвеев Н. И., Сергеева Н. Г. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры. М.: Радио и связь, 1988.
2. Kratka Z. Stimulase galvanen opokovovani pulznim proudema laseruvym zarenium // Koroziaochr.mater.1988. Vol. 32. № 4.
3. Достанко А. П. и др. Технология и техника прецизионного лазерного модифицирования твердотельных структур / Под ред. А. П. Достанко и Н. К. Толочко. Минск: Технопринт, 2002.
4. Хмыль А. А. и др. Влияние лазерного излучения на теплообменные процессы при электрохимическом осаждении серебра // Известия НАН Беларуси. Серия физико-технических наук. 2006. № 2.