

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ОПЕРАЦИЙ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ В ПРОИЗВОДСТВЕ РАДИОЭЛЕКТРОННОЙ АППАРАТУРЫ

В производстве радиоэлектронной аппаратуры, в частности в технологии микроэлектроники и приборостроения, важное место занимает гальванотехника с ее разнообразием специального технологического оборудования, технологических устройств и оснастки [1, 2].

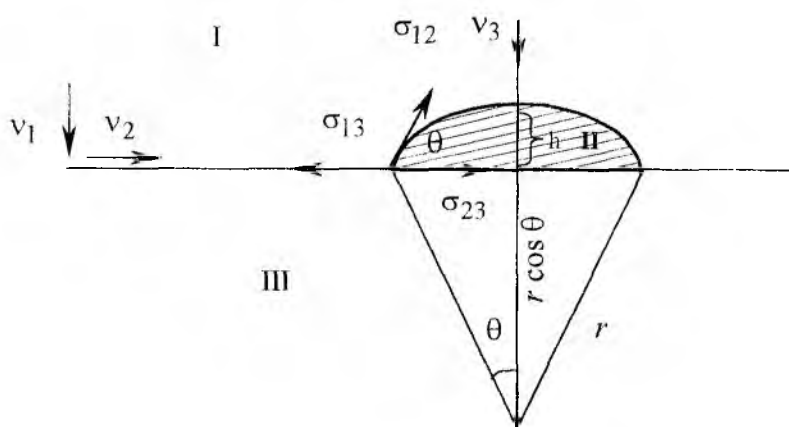
Электролитический метод осаждения применяется для создания контактных систем на диэлектрических подложках с предварительно нанесенной тонкой проводящей пленкой, для создания выпрямляющих барьеров Шотки, получения объемных контактов-выводов к активным областям полупроводниковых структур, изготовления свободных и контактных масок, создания многоуровневой разводки на гибких полиамидных коммутационных платах, получения антикоррозионных, износостойких покрытий на изделиях электронной аппаратуры (ЭА) (пленки *Cu, Zn, Au, Ag, Cr* и др.). Определенные успехи достигнуты в технологии изготовления многослойных печатных плат (МПП) с применением химико-гальванической металлизации для создания межслойных соединений, что позволяет повысить плотность монтажа МПП, сократить число контактов, снизить продолжительность технологического цикла.

Все изложенное выше предопределяет актуальность проведения исследований процессов для различных операций гальванического осаждения, в частности для скоростной металлизации изделий.

В процессе исследований обобщены научные публикации, характеризующие термодинамику и механизм процессов химического и электролитического осаждения слоев. Рассмотрены основные закономерности формирования структуры пленок на платах и подложках. Проанализированы физические основы процессов зарождения и роста новой фазы [3, 4], что дало возможность провести анализ влияния физико-химических и технологических факторов на структуру и качество осажденных слоев.

Структура слоев в значительной мере зависит от условий их зарождения и роста из маточной фазы. Процесс кристаллизации протекает с преодолением активационного барьера, который связан с возникновением новой фазы, что, в свою очередь, требует перенасыщения или перенапряжения перед началом процесса кристаллизации.

Теория образования зародышей утверждает, что для устойчивой конденсации пленки необходимо преодоление так называемого барьера зародышеобразования. Поэтому на начальной стадии роста слои будут иметь островковую структуру. При большой величине барьера зародышеобразования образуется малое количество крупных критических зародышей. При малом барьере зародышеобразования процесс характеризуется малой величиной r^* – (размер критического зародыша) и высоким значением v_3 – (скорость зародышеобразования).



Пленка, которая состоит из большого числа мелких островков, во-первых, становится сплошной при относительно малом значении средней толщины и, во-вторых, будет иметь более мелкодисперсную структуру, чем пленки с большим r^* и малой величиной v_3 . Это в свою очередь сказывается на качестве и электрических свойствах полученных слоев. Таким образом, анализ влияния технологических параметров на r^* , v_3 и ΔG^* (ΔG^* – свободная энергия гетерогенного образования зародыша) может в

первом приближении дать ответ на характер их взаимного влияния и связь с электрофизическими свойствами полученных слоев.

Теоретический анализ гетерогенного зарождения и роста новой фазы (см. рис.) приводит к следующим соотношениям:

$$r^* = -\frac{2\sigma_{12}}{\Delta G_V^0}, \quad (1)$$

$$\Delta G_V^0 = -\frac{kT}{V} \ln \frac{N\downarrow}{N\uparrow}, \quad (2)$$

$$\Delta G^* = \frac{4\pi\sigma_{12}^3}{3(\Delta G_V^0)^2} (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2, \quad (3)$$

$$v_3 = CN\downarrow \exp\left[\frac{\Delta G_{\text{дес}} - \Delta G_{\text{пд}} - 2\Delta G^*}{2kT}\right], \quad (4)$$

где ΔG_V^0 – термодинамический потенциал при конденсации единицы объема вещества; σ_{12} – удельная межфазная энергия поверхности раздела конденсат-подложка; V – молекулярный объем; $N\downarrow$ и $N\uparrow$ – количество молекул, которые двигаются к поверхности конденсации и отходят от нее в условиях проведения процесса; $N\downarrow/N\uparrow$ – степень перенасыщения; θ – контактный угол смачивания; $\Delta G_{\text{дес}}$ – свободная энергия активации десорбции; $\Delta G_{\text{пд}}$ – энергия активации поверхностной диффузии.

Зависимость r^* и ΔG^* от скорости осаждения обусловлена тем, что от нее зависит ΔG_V^0 , согласно уравнению (2). При увеличении $N\downarrow$ величина ΔG_V^0 возрастает. Из-за того, что поверхностная энергия и энергия границы раздела не зависят от $N\downarrow$, увеличение скорости осаждения приводит к уменьшению r^* и возрастанию v_3 . Однако, поскольку зависимость ΔG_V^0 от $N\downarrow$ логарифмическая, небольшое изменение $N\downarrow$ не меняет существенно образом r^* .

Влияние материала подложки на r^* определяется энергией связи адатомов с поверхностью подложки: чем сильнее эта связь, тем при иных равных условиях меньше величина r^* , или чем больше $\Delta G_{\text{дес}}$, тем больше v_3 и меньше r^* . В результате для неоднородных поверхностей (на которых в наличии участки с различной энергией связи с адатомами) на участках с сильной связью (например, ступенька на подложке) – r^* меньше, чем на участках со слабой связью (например, при наличии посторонних атомов). Это влияет на однородность и структуру тонких пленок.

Согласно уравнению (4) v_3 спадает экспоненциально при возрастании $\Delta G_{\text{дес}}$. Если $\Delta G_{\text{дес}}$ велико (например, низкие температуры, наличие посторонних атомов), диффузия протекает медленно и зародыши будут расти только благодаря атомам, которые непосредственно попадают на них из маточной фазы.

Приведенные соотношения описывают идеальную ситуацию. На практике процессы электроосаждения гораздо сложнее потому, что на них влияет большое количество трудно учитываемых факторов: структура поверхности подложки; пассивирование поверхности катода; состав электролита; характер адсорбции анионов, катионов и иных частиц; режимы электролиза, которые влияют на неоднородность концентрационного и электрического полей и пр.

Анализ процессов массопереноса в электролите и вблизи поверхности подложки позволяет управлять режимами электролиза и влиять на степень перенапряжения и структуру пленки. Поскольку для образования зародышей нужно более высокое перенапряжение, чем для их роста, то имеются определенные технологические параметры, которые оказывают содействие увеличению перенапряжения или катодной поляризации, стимулируют образование мелкозернистых пленок. К ним относятся: плотность тока; температура электролита; концентрация ионов металла; концентрация специальных добавок (органических и неорганических) веществ в электролит.

Рассеивающая способность электролита характеризует равномерность осаждения на площади катода, в отверстиях и на сложных профилях. Для увеличения рассеивающей способности в составе

ванны используют диспергаторы, понижающие вязкость приэлектродного пласта электролита, и поверхностно-активные вещества.

Стабилизация режимов осаждения осуществляется по трем параметрам: составу и pH ванны, токовому и температурному режимам. Современное оборудование оснащается автоматическими системами корректирования состава ванны и pH раствора; токовый режим стабилизируют по величине плотности катодного тока. Температурный режим важно поддерживать постоянным, так как все процессы, которые протекают в ванне, зависят от температуры.

Тщательный анализ термодинамики и кинетики процессов осаждения пленок и факторов, влияющих на механизм процессов осаждения и качество пленок, а также путей управления процессами, позволил сформулировать основные задачи исследований: разработка процессов скоростной металлизации печатных плат и подложек микросборок; разработка способов управления процессом гальванопокрытия применительно к концепции единой автоматической линии; разработка вариантов конструктивных решений оборудования для электрохимической обработки изделий с принудительной подачей электролита в зону покрытия.

При исследовании осаждения и принципов скоростной металлизации необходимо учитывать следующие виды поляризации: 1) поляризацию разряда, или химическую поляризацию, обусловленную замедлением переноса носителей заряда через двойной электрический слой; 2) кристаллизационную поляризацию, обусловленную затруднением проникновения в кристаллическую решетку атомов после разряда; 3) диффузионную поляризацию, обусловленную замедленным подводом частиц, которые разряжаются на электроде, из общего объема; 4) реакционную поляризацию, обусловленную небольшой скоростью химической реакции перед разрядом ионов. В зависимости от лимитирующей стадии различают диффузионную и электрохимическую кинетику. Для диффузионной кинетики, если предположить концентрацию ионов, которые разряжаются не в диффузионном слое, постоянной, а в диффузионном – изменяющейся линейно, значение плотности тока на катоде i_k определяется выражением:

$$i_k = \frac{ZFD(C_0 - C)}{\delta}, \quad (5)$$

где δ – толщина диффузионного слоя; Z – валентность разряжающихся ионов; F – число Фарадея; D – коэффициент молекулярной диффузии; $(C_0 - C)$ – разность концентраций в объеме и возле поверхности электрода.

При увеличении плотности тока концентрация ионов возле поверхности электрода уменьшается, предельная концентрация разряжающихся ионов становится равной нулю. Тогда выражение (5) принимает вид

$$i_{zp} = \frac{ZFDC_0}{\delta}, \quad (6)$$

где i_{zp} – предельная (самая большая, граничная) плотность тока.

Изменение потенциала электродов $\Delta\varphi$, которое вызвано протеканием тока при диффузионных затруднениях, описывается уравнением

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{ZF} \ln \left(1 - \frac{i_k}{i_{zp}} \right), \quad (7)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Анализ зависимости (7) показывает, что при увеличении плотности тока потенциал катода сдвигается в область более отрицательных значений и при приближении к i_{zp} поляризация неограниченно возрастает. Из выражения (6) следует, что i_{zp} – величина обратно пропорциональная толщине диффузионного слоя, которая при $\delta \rightarrow 0$ величина i_{zp} может неограниченно возрастать.

При электроосаждении металла в стационарных ваннах величина предельной плотности тока – i_{zp} ограничена диффузионными процессами, поэтому увеличение скорости осаждения при повышении плотности тока невозможно реализовать. Эффективной мерой повышения i_{zp} в результате снижения диффузионного слоя является перемешивание.

Предлагаемая концепция интенсификации процесса гальванического осаждения основана на использовании оборудования струйного или проточного типа. Были проведены исследования массопереноса в случае принудительной циркуляции электролита и получена взаимосвязь между скоростью потока, скоростью осаждения и толщиной осажденных покрытий. Установлено, что при увеличении скорости потока от $R_e = 500$ до $R_e = 1000$ м/мин толщина прикатодного слоя уменьшается от 1 до 0,1 мм. Использование турбулизаторов при $R_e = 1500$ м/мин позволяет снизить толщину диффузионного слоя до 0,008 мм. Применение принудительной подачи электролита меднения (Cu^{++} – 30-50 г/л; H_2SO_4 – 180-200 г/л) позволяет получить рабочую плотность тока 200-2000 А/дм². При скорости потока 800 м/мин из сульфатного электролита никелирования покрытие осаждается со скоростью ~ 50 мкм/мин. Таким образом, перемешивание позволяет уменьшить концентрационную поляризацию и, соответственно, значительно увеличить $i_{зр}$.

Процессы только с концентрационной и химической поляризацией встречаются редко. Они характерны для простых (без добавок) и цианистых электролитов. Для электролитов с активационно-диффузионной природой поляризации интенсификация перемешиванием менее эффективна, для электролитов с чисто химической природой поляризации – совсем мало эффективна. Следовательно, для осуществления эффективной интенсификации процессов осаждения из электролитов двух последних типов необходимо применять специальные методы.

Согласно теоретическим концепциям, в системах скоростной металлизации существует 3 типа распределения тока, которые определяют распределение гальванических осадков. Первичное распределение возникает в результате омического падения напряжения в ячейке и обусловлено конструктивными параметрами ячейки. Вторичное распределение тока обусловлено наличием электрохимической поляризации. При этом повышения рассеивающей способности электролита при вторичном распределении можно достичь подбором соответствующих добавок и внутриядерных заместителей потенциалообразующего иона. Третичное распределение тока обусловлено возникновением диффузионной поляризации, что описывается в условиях стационарных гальванических ванн уравнениями (5)-(7). В случае скоростного гальванического осаждения, осуществляемого с помощью перемешивания, математическое моделирование процесса усложняется, третичное распределение тока становится критическим и определяет течение процесса. Это объясняется тем, что гидродинамические характеристики потоков электролита по поверхности проводников и в середине переходных отверстий значительно отличаются.

Неравномерность перемешивания вызывает неравномерную диффузионную поляризацию. Там где перемешивания выше, скорость осаждения возрастает благодаря снижению диффузионного потенциала. В отверстиях, где перемешивание менее интенсивное, величина диффузионного потенциала повышается и скорость осаждения замедляется. Наложение на этот процесс третичного распределения тока значительно ужесточает картину неравномерного осаждения покрытий.

Вторым принципиальным осложнением при осуществлении скоростной металлизации является проблема качества осадков. Как известно, структура покрытия определяется скоростью образования кристаллических зародышей v_3 и скоростью роста кристалла. Первая – пропорциональна величине поляризации, вторая – плотности тока. Чем выше v_3 и ниже скорость роста, тем более качественные образуются пленки. При скоростной металлизации, высоких плотностях тока и низких значениях диффузионной поляризации это условие, как правило, не выполняется.

Таким образом, осуществить процесс скоростного гальванического осаждения из простых электролитов (например, сернокислого электролита меднения) невозможно из-за неравномерного осаждения, которое обусловлено третичным распределением тока, и ухудшения структуры покрытий. Эти проблемы в системах скоростного осаждения Cu решаются использованием органических добавок, состоящих из трех компонентов (носитель, выравниватель и ускоритель). Подбор добавок с потенциалами адсорбции и десорбции, отвечающими третичному распределению тока при заданном гидродинамическом режиме позволяет в достаточной мере выровнять значения поляризации по всей поверхности ПП, в том числе и в отверстиях.

Для решения проблемы скоростной металлизации исследовано применение непрерывно циркулирующего электролита в условиях нестационарного процесса. Исследования показали, что при наложении на электроды коротких импульсов тока система не успевает значительно отклониться от состояния равновесия. За промежуток между импульсами происходит полное обновление электролита у поверхности электродов и система возвращается в исходное состояние, т. е. импульсное осаждение

всякий раз происходит при неизменных начальных условиях. Для этого продолжительность импульса и силу тока нужно подбирать таким образом, чтобы величина концентрационной поляризации не успевала достигнуть значения, способного влиять на распределение тока в системе, а продолжительность пауз должна определяться возможностью возвращения системы в исходное состояние на участках с наименьшей скоростью перемешивания. При этом проблема равномерного распределения осадка сводится к первичному распределению тока, обусловленному спецификой рисунка ПП и наличием в ней переходных отверстий.

Практически полное отсутствие диффузионной поляризации в условиях нестационарного электролиза с непрерывной циркуляцией раствора, с одной стороны, значительно снижает рассеивающую способность электролитов, с другой – невыгодно изменяет соотношение скоростей образования и роста кристаллов. В проведенных испытаниях на макетной установке для струйной металлизации, приведенные соображения получили экспериментальное подтверждение.

В табл. 1 приведены значения скорости осаждения, распределения толщины и качества гальванических осадков *Си*, полученных из сернокислового электролита, в зависимости от плотности тока.

Таблица 1

Результаты испытаний процесса скоростного гальванического меднения из сернокислового электролита на установке струйной металлизации

№	Плотность тока, А/дм ²	Средняя скорость осаждения, мкм/мин	Неравномерность толщины покрытий, %	Внешний вид осадков
1	9	3,5	80	Крупнозернистый с порошкообразным налетом, набросами, дендритами темно-коричневого цвета
2	12	4,2	48	- // -
3	15	5	27	Светлые, гладкие, мелкокристаллические, на участках падения струи – блестящие
4	18	6	30	- // -
5	21	6,8	26	- // -
6	24	8	25	- // -

Полученные результаты можно объяснить тем, что в условиях струйной металлизации при плотностях тока до 15 А/дм² диффузионный слой полностью или в значительной мере разрушается. При этом образуется некачественное крупнозернистое покрытие с высокой шероховатостью, набросами, дендритами темно-коричневого цвета. Распределение по толщине до 100 % и более повторяет распределение струи по поверхности. При плотностях тока больше 15 А/дм² благодаря увеличению скорости осаждения величина диффузионного перенапряжения возрастает, осадки становятся гладкими, мелкозернистыми, распределение по толщине улучшается.

Повышения рассеивающей способности электролитов в условиях нестационарного электролиза и улучшения качества осадков можно достичь внедрением добавки одного класса – добавки, определяющей электрохимическую стадию, которая предшествует диффузионному течению процесса [5]. Следовательно, добавка ПАВ должна равномерно адсорбироваться по поверхности катода и обеспечивать поляризацию 100-500 мВ, при достижении которой процесс в дальнейшем должен контролироваться диффузионной стадией. Наличие электрохимической стадии в течение процесса осаждения позволяет повысить рассеивающую способность благодаря вторичному распределению тока и улучшить качество осадка путем увеличения скорости зародышеобразования. Примером может служить добавка тиацетамида, увеличивающая поляризацию электровыделения *Си* на 200 мВ.

Выше шла речь об использовании электролитов, осаждение из которых контролируется диффузионными процессами. Большинство технологических покрытий с необходимыми функциональными характеристиками возможно получить только из комплексных электролитов, для которых явления катодной поляризации имеют активационно-диффузионную природу. Интенсификация перемешиванием в этом случае малоэффективна. Подтверждением служат результаты испытаний скоростного осаждения сплава *Sn-Pb* (табл. 2), полученные на макетной установке струйной металлизации из борфтористого электролита.

Результаты испытаний скоростного осаждения сплава Sn-Pb
из борфтористого электролита на установке струйной металлизации

№	Плотность тока, А/дм ²	Средняя скорость осаждения, мкм/мин	Выход по току, %	Внешний вид покрытий
1	1	0,45	100	Равномерное, мелкозернистое, светло-серого цвета
2	1,78	0,93	100	- // -
3	3,75	1,6	88	Крупнозернистое с порошкообразным налетом черного цвета
4	7,1	2,9	79	Крупнозернистое с набросами, дендритами черного цвета
5	11	4	70	Хрупкое, крупнозернистое с порошкообразным налетом, набросами, дендритами серого цвета
6	14	4,8	65	- // -

Из табл. 2 видно, что с увеличением плотности тока скорость осаждения возрастает. Однако качественные покрытия осаждаются при плотностях тока до 3 А/дм², дальнейшее увеличение плотности тока приводит к резкому ухудшению структуры покрытий. Это объясняется тем, что значительная величина электрохимической поляризации уже при малых плотностях тока обеспечивает получение качественных осадков сплава Sn-Pb. Увеличение плотности тока приводит к дальнейшему увеличению электрохимической поляризации, а при значениях плотности тока больше 3 А/дм² процесс протекает в условиях, близких к предельному току, при этом осаждаются губчатые осадки. Увеличение плотности тока до 10 А/дм² и больше смещает величину поляризации в электрохимическую область настолько, что становится возможным протекание побочной реакции выделения водорода. Об этом свидетельствует снижение выхода по току и значительная хрупкость покрытия за счет наводораживания.

Проблема скоростной металлизации из комплексных электролитов может быть решена введением ускоряющих добавок, под действием которых механизм электрокристаллизации металлов переходит из электрохимической в диффузионную область. Происходит ускорение разряда катионов металлов анионами галогенидов, тиомочевинной и роданид-ионами. Исследования показали, что ускоряющее действие щавелевой кислоты, пирофосфата натрия и других дикарбонатных кислот на процесс разряда Cd^{2+} , Cu^{2+} обусловлено протеканием химических реакций образования промежуточных комплексов ионов разряжающихся металлов с адсорбированными на поверхности добавками. Ускоренный перенос электронов при протекании катодного процесса осуществляется в этом случае вследствие использования *d*-орбиталей лиганда.

Повышение скорости протока электролита также приводит к возрастанию выхода металла по току благодаря повышению эффективной плотности катодного тока. Для получения высококачественного покрытия в проточном электролите необходимо установить значение скорости протока электролита, обеспечивающее поддержание эффективной толщины диффузионного слоя. Поставленная цель достигается тем, что устанавливается зависимость гидродинамических коэффициентов, которые учитывают изменение выхода по току, от температуры, плотности тока, концентрации и скорости протока электролита. С учетом влияния гидродинамических факторов рассчитывается среднее значение выхода по току для отдельных деталей и определяется значение выхода по току, прогнозируемое для следующей подвески. Устанавливается также необходимый ток, обеспечивающий получение номинальной толщины покрытия. С учетом экспериментальных значений концентрации слоеобразующего компонента возле поверхности электрода и коэффициента диффузии *D* определяются: толщина диффузионного слоя $\delta_{эфф}$ и скорость потока *v* электролита, обеспечивающая $\delta_{эфф}$:

$$\delta_{эфф} = \frac{nFD(C_0 - C_S)S}{I}, \quad (8)$$

$$v = 3,33 \frac{DR\lambda}{\delta_{эфф}}, \quad (9)$$

где *n* – количество электродов; λ – средний линейный размер покрытия изделия.

Значение тока и скорость потока, которые необходимы для данного процесса, устанавливаются в рабочей ванне при поступлении следующей партии деталей.

Проведенные исследования, испытания и полученные результаты позволили создать новое направление, определить конструктивные особенности и общие принципы конструирования оборудования. Результатом изучения закономерностей процессов металлизации явилась разработка специального технологического оборудования для химической и электрохимической обработки изделий с принудительной подачей электролита в зону обработки.

Концепция интенсификации процесса гальванического осаждения, основанная на использовании проходных установок струйного, проточного или комбинированного типов, обеспечивающих увеличение плотности тока благодаря непрерывному перемешиванию, открывает широкие возможности применения данного процесса.

Список литературы: 1. *Антропов Л.И.* Теоретична електрохімія: Підручник для вузів. / Переклад з російської В.П. Ріжко. К.: Либідь, 1993. 540 с. 2. *Дасоян М.А. и др.* Технология электрохимических покрытий. / М.А. Дасоян, И.Я. Пальмская, Е.В. Сахарова. Л.: Машиностроение, 1989. 316 с. 3. *Карпетьянц М.Х.* Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 583 с. 4. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высшая школа. 1984. 463 с. 5. *Лошкарев А.Я.* Механизм каталитического ускорения электровосстановления ионов металлов адсорбированными веществами. // Укр. химический журнал. 1982. Т. 48. № 4. С. 371-376.

*Харьковский государственный технический -
университет радиотехники*

Поступила в редколлегию 20.06.2000