

ния задержки); малое время считывания информации из-за высокой скорости перераспределения зарядов между потенциальными шинами; малая мощность потребления (используется МДП-технология и импульсное питание, отсутствуют сквозные токи в ячейках памяти регистра); регулярность внутренней структуры (топологии и ячеек памяти регистра, 2n информационных ключей и n разрядных ключей одинаковы соответственно); схемотехническое исполнение возможно в едином кристалле, т.е. БИС. Возможность использования групповой технологии позволит получить низкую стоимость многофункциональной БИС и, следовательно, системы в целом.

Литература: 1. *Водяхо А.И. и др.* Функционально ориентированные процессоры. Л.: Машиностроение. 1988. 224 с. 2. *Быков В.И., Лукашенко А.Г., Лукашенко В.М.* Способ электрического сканирования с произвольной выборкой ячеек фотоприемника // 2-я МК "Теория и техника передачи, приема и обработки информации". Тез. докл. Ч. 1. Харьков—Туапсе: ХТУРЭ. 1996. С. 102. 3. *Лукашенко В.М., Скуратов Е.Г., Суслов В.В.* Маломощный многоканальный коммутатор Б1110КН1-2 // Электронная промышленность. 1983. № 4. С. 23. 4. *Лукашенко В.М., Пономарева О.Л., Юликов М.В.* Двухпозиционный МДП-коммутатор на 32 канала / XXIII НТК, посвященная Дню радио. "Электронная техника для обработки изоб-

ражений": Тез. докл. Новосибирск: НТО РЭС им. А.С. Попова. 1980. С. 20. 5. *Лукашенко В.М.* Швидкодіючий пристрій для комутації сигналів // Вибрації в техніці і технологіях. Спец. вип. Ч. 2. 1997. С. 248 - 251. 6. *Лукашенко В.М., Быков В.И., Шевченко А.П., Лукашенко А.Г.* Селектор-мультиплексор // Вибрації в техніці і технологіях. Спец. вип. Ч.2. 1997. С. 264. 7. *Быков В.И., Лукашенко А.Г., Лукашенко В.М.* Малогабаритное электрическое устройство задержки для широкополосных сигналов связи // 2-я МК "Теория и техника передачи, приема и обработки информации". Тез. докл. Ч. 1. Харьков—Туапсе: ХТУРЭ. 1996. С. 103. 8. *Лукашенко В.М.* Запоминающее устройство. SU 1365127. Бюл. №1. 1988. 4с. 9. *А.с.1674170.* Кусочно-линейный аппроксиматор / *Лукашенко В.М., Лукашенко А.Г.* Оpubл. 30.08.91. Бюл. № 32. 3 с.

Поступила в редколлегию 30.11.99

Рецензент: д-р техн. наук Белоусов В.Я.

Лукашенко Валентина Максимовна, канд. техн. наук, доцент Черкасского инженерно-технологического института. Научные интересы: разработка научных основ создания элементов, схем устройств вычислительной техники и приборов для навигационных систем управления. Увлечения: изобретательство и рыбалка. Адрес: Украина, 18021, Черкассы, ул. Гагарина, 55, кв. 423, тел. (0472)16-01-14.

УДК 621.3.049.75.002

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СКОРОСТНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ И ПУТЕЙ ЕЕ РЕАЛИЗАЦИИ

СЛИПЧЕНКО Н.И., ЮЗВИШИН В.Ф.

Проводится анализ результатов экспериментальных исследований технологических процессов получения металлических пленок на поверхности печатных плат или микросборок. Описываются методы ускорения процесса электроосаждения металлов.

В большинстве технологических процессов производства радиоэлектронной аппаратуры для формирования проводников, функциональных элементов резисторов, конденсаторов, транзисторов и других элементов используют пленки из различных металлов: меди, никеля, золота, серебра и др., полученных методом электроосаждения пленок из водных растворов солей этих металлов [1-5].

Свойства осажденных пленок зависят от состава электролита, плотности тока, температуры, интенсивности перемешивания электролита, скорости дрейфа ионов металла, формы и состояния поверхности платы или подложки.

Толщина пленки легко контролируется значением тока I , протекающего через электролит, и временем осаждения t . Согласно закону Фарадея, количество осаждаемого металла m определяется выражением

$$m = k \cdot I \cdot t, \quad (1)$$

где k – электрохимический эквивалент. Вес осаждаемой пленки m зависит от выхода металла по току η :

$$m' = m \eta = \gamma d S_{\text{П}} V, \quad (2)$$

здесь γ – плотность вещества пленки; d – толщина пленки; V – объем пленки; $S_{\text{П}}$ – площадь платы или подложки.

Следовательно:

$$d = \frac{\eta \cdot g \cdot I \cdot t}{\gamma \cdot S_{\text{П}}}. \quad (3)$$

Значение тока практически постоянно, а время осаждения – контролируемый параметр.

Учитывая, что скорость гальванического осаждения металлов обычно в 10 – 15 раз больше, чем время остальных технологических операций, очень актуальна интенсификация процесса осаждения.

Предлагаемая в работе концепция интенсификации процесса гальванического осаждения основана на использовании проходных установок струйного или проточного типа.

Основополагающие принципы скоростной металлизации были разработаны еще в конце 60-х годов, но ряд принципиальных затруднений сдерживали реализацию этой технологии до настоящего времени. Некоторые аспекты скоростной металлизации изложены в [1-3].

При включении тока на электродах происходят электрохимические реакции, сопровождаемые рядом необратимых процессов. При этом на поверхности электрода возникает дополнительный скачок потенциала, называемый поляризацией. Необходи-

мо учитывать следующие виды поляризации: 1) поляризация разряда, а также химическая, вызванная замедленностью переноса носителя заряда через двойной электрический слой; 2) кристаллизационная, вызванная затруднениями встраивания в кристаллическую решетку адсорбированных атомов, образовавшихся после разряда; 3) диффузионная, вызванная замедленным подводом разряжающихся на электроде частиц из общего объема; 4) реакционная, возникающая в результате малой скорости химической реакции, предшествующей разряду иона.

В зависимости от того, какая из стадий является лимитирующей, различают диффузионную и электрохимическую кинетику. Для диффузионной кинетики, если допустить, что вне диффузионного слоя концентрация разряжающегося иона сохраняется постоянной, а в диффузионном слое изменяется линейно, значение плотности тока на катоде определяется выражением:

$$i_K = \frac{ZFDC_0(C_0 - C)}{\delta}, \quad (4)$$

где i_K – плотность тока на катоде, А/см²; δ – толщина диффузионного слоя, см; Z – валентность разряжающихся ионов; F – число Фарадея; D – коэффициент молекулярной диффузии, м²/с; $(C_0 - C)$ – концентрации в общем объеме и вблизи поверхности электрода.

При увеличении плотности тока концентрация ионов у поверхности электрода уменьшается. В пределе концентрация разряжающихся ионов становится равной нулю. При этом выражение (4) принимает вид:

$$i_{\text{ПР}} = \frac{ZFDC_0}{\delta}; \quad (5)$$

здесь $i_{\text{ПР}}$ – предельная плотность тока.

Изменения потенциала электродов $\Delta\phi$, вызванные протеканием тока при диффузионных затруднениях, описываются уравнением

$$\Delta\phi = \frac{RT}{ZF} \ln\left(1 - \frac{i_K}{i_{\text{ПР}}}\right); \quad (6)$$

где R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Как показывает анализ зависимости (6), при возрастании плотности тока потенциал катода сдвигается в область более отрицательных значений и при приближении значения плотности тока к $i_{\text{ПР}}$ поляризация может неограниченно возрастать. При этом становятся возможными новые электродные процессы. Из выражения (5) вытекает, что предельная плотность тока является величиной, обратной толщине диффузионного слоя, и при $\delta \rightarrow 0$ может неограниченно возрастать.

При электроосаждении металла в стационарных гальванических ваннах величина $i_{\text{ПР}}$ ограничена диффузионными процессами, поэтому повышение скорости осаждения путем увеличения плотности тока не может быть реализовано. Эффективной мерой повышения $i_{\text{ПР}}$ путем снижения толщины диффузионного слоя является перемешивание. В табл. 1, 2 приведены результаты исследований зависимости скорости электролитического осаждения и времени обработки от плотности тока.

Проведены исследования массопереноса в случае принудительной циркуляции электролита, а также исследованы взаимосвязи между скоростью потока, скоростью осаждения и толщиной осаждаемых покрытий. Установлено, что при повышении скорости потока от $R_e = 500$ до $R_e = 1000$ толщина прикатодного диффузионного слоя уменьшается от 1 до 0,1 мм. Использование турбулизаторов потока при $R_e = 1500$ позволяет снизить толщину диффузионного слоя до 0,08 мм. Применение принудительной подачи электролита к катоду, например сернокислого электролита меднения Cu^{++} 30 - 55 г/л, H_2SO_4 180-200 г/л позволяет достичь рабочей плотности тока 200-2000 А/дм². При скорости протока 800 м/мин из сульфатного электролита никелирования осаждается покрытие со скоростью до 50 мкм/мин.

Это убедительно подтверждает, что эффективной мерой интенсификации процессов гальванического осаждения, протекающих с диффузионными затруднениями, является использование перемешивания, позволяющее значительно повысить величину $i_{\text{ПР}}$ и соответственно уменьшить концентрационную поляризацию.

Таблица 1

Плотность тока, А/дм ²	Выход меди по току, %					
	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7
1	12,5	12,6	12,7	12,9	13,1	13,2
2	25,0	25,2	25,4	25,8	26,2	26,5
3	37,5	37,8	38,1	38,7	39,3	39,7
4	50,0	50,4	50,8	51,6	52,4	53,0
10	125,0	126,0	127,0	129,0	131,0	132,5
20	250,0	252,0	254,0	258,0	262,0	265,0

Таблица 2

Плотность тока, А/дм ²		1,075	2,15	3,23	4,3	5,4	10,75	16,12	21,5
Время для осаждения пленки 1 мкм, мин	Медь	6,0	3,0	2,0	1,5	1,2	0,6	0,4	0,3
	Олово-свинец	1,8	0,9	0,6	0,45	0,36	0,18	0,12	0,09
	Олово	1,9	0,96	0,64	0,48	0,38	0,19	0,13	0,1

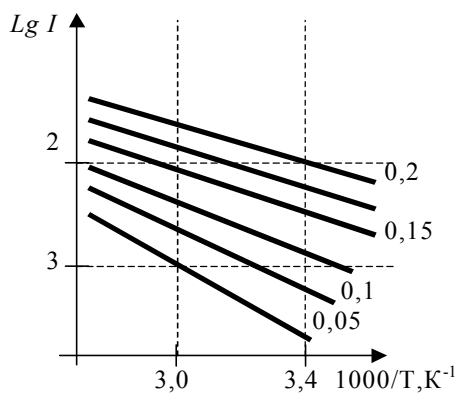


Рис.1. Логарифмическая зависимость силы тока от обратного значения температуры при концентрационной поляризации для сернокислого электролита меднения

нения температуры для сернокислого электролита меднения. Параллельное расположение прямых зависимости $\ln I$ от $1/T$ для различных значений ΔE свидетельствует о диффузионном характере протекающих процессов.

В случае химической поляризации разряжающийся ион после приближения к поверхности электрода должен войти в состав двойного электрического слоя, после чего происходит собственно электрический разряд. Для повышения скорости разряда необходима дополнительная энергия, называемая энергией активации. Она нужна для освобождения иона сольватной оболочки или внутрисферных заместителей (в случае комплексных ионов), для преодоления барьера, создаваемого поверхностно-активными веществами, адсорбированными поверхностью электрода, и формирования новой фазы. При достаточно больших поляризациях, когда можно пренебречь скоростью обратного процесса, величина катодного тока определяется выражением

$$i_k = i_0 \exp\left(\frac{-\lambda \Delta \phi_k Z F}{RT}\right), \quad (7)$$

где λ — коэффициент переноса; Z — валентность разряжающегося иона; $\Delta \phi_k$ — поляризация катода; i_0 — ток обмена.

Прологарифмировав приведенное выражение, получим зависимость поляризации катода от плотности тока:

$$\Delta \phi_k = \left(-\frac{RT}{\lambda Z F}\right) \ln i_0 + \left(\frac{RT}{\lambda Z F}\right) \ln i_k; \quad (8)$$

подставив $(-RT/\lambda Z F) \ln i_0 = a$; $RT/\lambda Z F = b$, получим уравнение Тафеля:

$$\pm \Delta \phi = a + b \ln i_k, \quad (9)$$

где a и b — постоянные, не зависящие от плотности тока.

Величины a и b зависят от состава раствора, температуры, материала электрода и состояния его поверхности и не обусловлены диффузионными ограничениями. Поэтому скорость процессов, лимитиру-

Для пояснения природы лимитирующей стадии процесса может быть использована зависимость логарифма силы тока $\ln I$ от обратного значения температуры для различных значений потенциала поляризации ΔE .

На рис.1 приведена зависимость $\ln I$ от обратного значения

температуры для сернокислого электролита меднения. Практически не зависит от перемешивания, а обусловлена составом электролита, наличием добавок, температурой. На рис. 2 приведена зависимость $\ln I$ от обратного

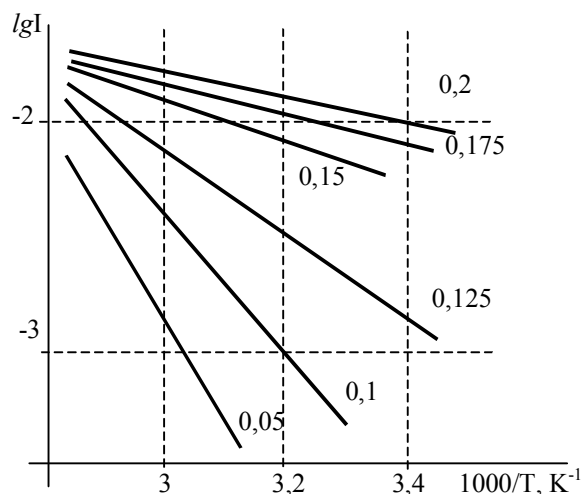


Рис.2. Логарифмическая зависимость силы тока от обратного значения температуры при химической поляризации для цианистого электролита меднения

значения температуры для цианистого электролита меднения. Характерные изменения наклона прямых для различных значений поляризации свидетельствуют об ограничении скорости процесса электрохимической стадией. Повышение рабочей плотности тока в этом случае приводит к снижению выхода по току. На рис. 3 приведена зависимость катодного выхода меди по току от плотности тока в цианистых электролитах меднения.

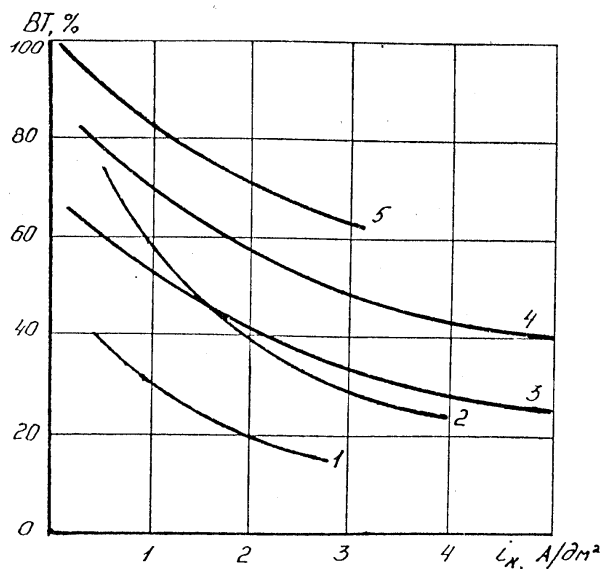


Рис.3. Зависимость катодного выхода меди по току от плотности тока в цианистых электролитах различного состава при 20°C: 1,2-при $C = 30$ г/л; 4,5-при $C = 60$ г/л; 2,5-при $C = 2$ г/л; 1,4-при $C = 12$ г/л; 3-при $C = 25$ г/л

Процессы с чисто химической I_x и чисто концентрационной поляризацией I_k встречаются сравнительно редко. Как правило, они характерны для простых (без добавок) и цианистых электролитов.

Для большинства электролитов и простых электролитов с добавками обе стадии в той или иной степени влияют на результирующую скорость электролиза, которая связана с величинами I_x и I_k соотношением:

$$I = \frac{I_x \times I_k}{I_x + I_k}; \quad (10)$$

Величина I_k легко поддается экспериментальному определению и является концентрационным предельным током. Определив I и I_k , можно рассчитать по уравнению (10) скорость электродной реакции I_x .

На основании проведенных исследований можно сделать следующий вывод:

- для простых электролитов с лимитирующей диффузионной стадией эффективной мерой, позволяющей ускорить процесс, является перемешивание;
- для электролитов с активационно-диффузионной природой поляризации интенсификация процесса путем перемешивания значительно менее эффективна;
- интенсификация процесса осаждения из электролитов с чисто химической природой поляризации, путем перемешивания малоэффективна;
- для осуществления эффективной интенсификации процессов осаждения электролитов двух последних типов необходимы специальные методы.

Согласно теоретическим концепциям процессов [4], для систем скоростной металлизации характерно наличие трех типов распределения тока, обуславливающих особенности распределения гальванических осадков. Первичное распределение возникает в основном из-за омического снижения сопротивления в ячейке. Оно обусловлено конструктивными параметрами ячейки, формой и расположением катода и анода. Примером служит распределение тока в ячейке Гулля, где явление крайне высокого напряжения на краю катода называется концевым эффектом. В таких случаях распределение тока вычисляется теоретически при решении уравнения Лапласа:

$$\Delta 2P = 0, \quad (11)$$

где $P(x,y)$ — потенциал на (x,y) .

Вторичное распределение тока обусловлено наличием электрохимической поляризации, описываемой уравнением (8). При увеличении поляризации улучшается распределение осадков и уменьшается ток, обусловленный “концевым эффектом”. Повышение рассеивающей способности электролита за счет вторичного распределения тока может быть достигнуто подбором соответствующих добавок и внутрисферных заместителей потенциалообразующего иона.

Третичное распределение тока обусловлено возникновением диффузионной поляризации, описываемой в условиях стационарных гальванических ванн уравнениями (4), (6). Для случая скоростного гальванического осаждения, осуществляемого при помощи перемешивания, математическое описание процесса значительно затрудняется, а третичное распределение тока становится критическим и обуславли-

вает течение всего процесса. Это объясняется тем, что гидродинамические характеристики потоков электролита по поверхности проводников и внутри переходных отверстий значительно различаются (добиться идеально равномерного перемешивания как на поверхности печатных плат, так и внутри переходных отверстий практически не представляется возможным).

Неравномерность перемешивания вызывает неравномерную диффузионную поляризацию в местах, где интенсивность перемешивания выше, скорость осаждения повышается за счет снижения диффузионного потенциала. В отверстиях, где перемешивание менее интенсивно, величина диффузионного потенциала значительно повышается, что замедляет скорость осаждения. А наложение на этот процесс первичного распределения тока значительно усугубляет картину неравномерного осаждения покрытий. Вторым принципиальным затруднением при осуществлении скоростной металлизации является проблема качества осадков.

Как известно, структура гальванического покрытия определяется двумя факторами - скоростью образования кристаллических зародышей и скоростью роста кристалла. Первая - пропорциональна величине поляризации, вторая - плотности тока. Чем выше скорость образования кристаллических зародышей и чем ниже скорость роста кристаллов, тем более качественные образуются осадки. В процессе скоростной металлизации при высоких плотностях тока и низких значениях диффузионной поляризации это условие, как правило, не соблюдается.

Таким образом, осуществить процесс скоростного гальванического осаждения из простых электролитов, например, серноокислого электролита меднения, невозможно по причине неравномерного осаждения, обусловленного третичным распределением тока, и ухудшения структуры покрытий. Решение этих проблем в системах скоростного осаждения меди может быть достигнуто использованием органических добавок, состоящих из трех компонентов. На практике эти компоненты классифицируют следующим образом: 1 агент-носитель; 2 агент-выравниватель; 3 агент-ускоритель.

Агенты-носители служат рифайнерами кристаллов. От них зависит блеск, мелкозернистость осадков. Агенты второй и третьей групп работают селективно и обеспечивают равномерность осаждения на поверхность печатных плат, в местах пересечения отверстий с платой, внутри переходных отверстий. Добавки-выравниватели селективно адсорбируются в местах с низким значением поляризации и создают в них дополнительный потенциальный барьер, т.е. повышают поляризацию данного участка. Добавки-ускорители адсорбируются на участках с большой электрохимической поляризацией и за счет мостикового механизма разряда значительно снижают ее величину. Подбор добавок с потенциалами адсорбции и десорбции, соответствующими третичному распределению тока при заданном гидродинамическом режиме позволяет в достаточной степени выров-

нять значение поляризации для всей поверхности печатных плат (подложек), в том числе и в отверстиях.

В результате удается нивелировать третичное распределение тока и добиться приемлемого распределения осадка необходимого качества.

В процессе теоретических и лабораторных экспериментов было исследовано влияние более 40 поверхностно-активных веществ на свойства медной фольги, микроструктуру, выход по току и поляризацию при электроосаждении меди из электролита $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 200 г/л; H_2SO_4 100 г/л в условиях циркуляции, обеспечивающей 50-кратную смену электролита в час. Медное покрытие с наилучшими свойствами осаждается в присутствии алкомона ОС-2, проксамин 385, дисольван 44-11 при плотности тока 20 А/дм². Выход по току составляет 100%. На основании исследований рекомендуется использовать добавки в следующих количествах: алкомон ОС-2 - 0,005 г/л; проксамин 385 - 0,005 г/л; дисольван 44-11 - 0,005 г/л.

Вторым направлением решения проблем скоростной гальванической металлизации является применение непрерывно циркулирующего электролита в условиях нестационарного электролиза. Исследования показали, что при наложении на электроды коротких импульсов тока система не успевает значительно отклониться от состояния равновесия. За промежуток между импульсами тока происходит полное обновление электролита у поверхности электродов и система возвращается в исходное состояние, т.е. импульсное осаждение каждый раз происходит при неизменных начальных условиях. При нестационарном электролизе третичное распределение тока может быть полностью устранено подбором величины и скважности тока. Для этого длительность импульса и сила тока должны быть подобраны таким образом, чтобы величина концентрационной поляризации не успевала достигнуть значения, способного влиять на перераспределение тока в системе, а длительность пауз должна определяться возможностью возвращения системы в исходное состояние на участках с наименьшей скоростью перемешивания. В этих условиях проблема равномерного распределения осадка сводится к первичному распределению тока,

обусловленному спецификой рисунка печатной платы (подложки) и наличием в ней переходных отверстий.

Важным моментом является проблема качества осадков. 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.

Проведенные исследования позволяют разработать алгоритмы и способы управления процессом гальванического осаждения, а также варианты конструктивных решений оборудования электрохимической обработки изделий с принудительной подачей электролита в зону покрытия.

Поступила в редколлегию 26.11.99

Рецензент: д-р техн. наук, проф. Невлюдов И.Ш.

Литература: 1. *Левит М.Л., Цветков И.В., Давыдов А.Д.* Высокоскоростное электрохимическое выделение меди. Получение толстых компактных осадков // Электрохимия. 1982. Т.18, №12. С.1587-1591. 2. *Hart A. C.* High speed electroplating – a review of the subject // *Metals Australas.* 1979. 11, №6. P.18-20. 3. *Melarnon F.R., Muller R.J.* *Electrochem Soc*, 1985. 132. №7. P.1627-1634. 4. *New development in hind speed copper plating printed for printed wiring board applications.* Barbieri S., Mayer Linda, Shyu jieh – Hwa. // *Trans. Inst. Metal Finish.* 1984. 62. №1. P.25-28. 5. *Колеватова В.С., Петина Н.Ф.* Свойства медных осадков, полученных в интенсифицированном режиме // В сб. *Современные защитно-декоративные покрытия металлов.* М: 1974. С. 60-65.

Слипченко Николай Иванович, канд. техн. наук, доцент кафедры МЭПУ ХТУРЭ, проректор по научной работе ХТУРЭ. Научные интересы: разработка теории многофункциональных частотных элементов, спутниковых комплексов и систем. Адрес: Украина, 61166, Харьков, пр. Ленина, 14, тел. 40-94-13.

Юзвшин Виктор Францевич, главный конструктор ОАО “Темп”. Научные интересы: разработка научных основ создания и проектирования оборудования для обработки печатных плат и подложек микросборок. Хобби: аквариумистика, рыбалка. Адрес: Украина, 29009, Хмельницкий, ул. Казачья, 50, кв. 3, тел. 4-92-49.