

УДК 621.357.7

Г.Г. Левин*, С.С. Кругликов, Н.Е. Некрасова, К.Н. Смирнов, А.Ю. Рензяев, В.А. Кудряшов

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

125047, Миусская пл., 9; Москва, Россия

*egor-ivanoff@yandex.ru

ПРИМЕНЕНИЕ НИЗКОЧАСТОТНОГО РЕВЕРСИВНОГО ТОКА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ РАВНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОСАДКОВ МЕДИ В СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Изучено влияние низкочастотного реверсивного тока на распределение медного осадка на поверхности катода в медном сернокислом электролите, с 3-х компонентной добавкой фирмы Surtec.

Ключевые слова: электроосаждение, меднение, рассеивающая способность, реверсивный ток.

Процесс электрохимического меднения широко применяется при изготовлении печатных плат. Электролиты меднения должны обладать не только высокой рассеивающей способностью, но также должны иметь положительную выравнивающую способность. В литературе [1,2] неоднократно высказывалось предположение, что для улучшения распределения толщины слоя осажденной меди, имеет смысл использовать реверс тока вместе с выравнивающими добавками.

В данной работе были проведены исследования в области количественной оценки влияния параметров низкочастотного реверсивного тока на равномерность макрораспределения медных осадков.

Методика эксперимента

При осаждении покрытий мы использовали промышленный электролит для металлизации сквозных отверстий печатных плат, следующего состава:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 200 г/л; H_2SO_4 – 60 г/л; Добавка SurTec 865 В (выравнивающая) – 0,4 мл/л; SurTec 865 С (носитель) – 2,0 мл/л; SurTec 865 А (блескообразователь) – 0,8 мл/л. Реализацию низкочастотного реверса мы делали с помощью отечественных источников тока.

Исследования проводились в стандартной ячейке Хулла с пятисекционным разборным катодом, рабочим объемом 267 мл, а также в ячейке Молера с пятисекционным разборным катодом, габаритные размеры катода 50мм*20мм, расстояние между катодом и перегородкой 4,25см. Источник тока – выпрямитель Б5-46, к которому подключался автоматический переключатель, с помощью которого осуществлялось изменение направления

тока. Длительность катодных импульсов составила $t_k=1\text{с}$, а анодных $t_a=0,28-0,77\text{с}$. Сила тока во время катодных и анодных импульсов была одинаковой. Значения отношения t_a/t_k изменялись от 1,3:1 до 3,5:1. Количество осажденной меди было определено с помощью взвешивания катодов (по порядку) до и после проведения эксперимента. Перемешивание электролита во время осаждения не проводилось. Измерения были сделаны при комнатной температуре.

Предварительную оценку характера влияния реверсивного тока на равномерность распределения медного осадка, делали на основе анализа измерений катодной и анодной поляризации. Катодные и анодные поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме, с помощью потенциостата Elins P8, при скорости развертки 2мВ/с. Измерения проводились в трехэлектродной ячейке без перемешивания раствора (кривая 1), но для изучения выравнивающей способности эксперимент повторили при перемешивании раствора магнитной мешалкой (кривая 2). Зависимость для электролита с добавками приведена на рис.1. Аналогичный комплекс экспериментов проводили с электролитом без добавок для определения диапазона катодных плотностей тока. Где еще не проявляются диффузионные ограничения для процесса разряда ионов меди. В данном случае эффект антивыравнивания не будет проявляться, из-за этого не будет ускоренного роста микронеровностей и губчатого осадка меди. Данная зависимость представлена на Рис. 2.

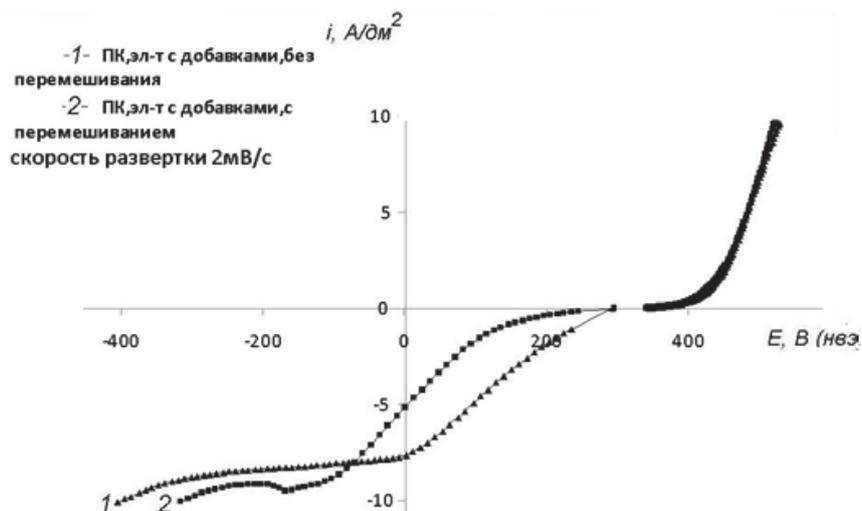


Рис. 1. Катодные и анодные поляризационные кривые для электролита с добавками: 1 – без перемешивания, 2 – с перемешиванием.

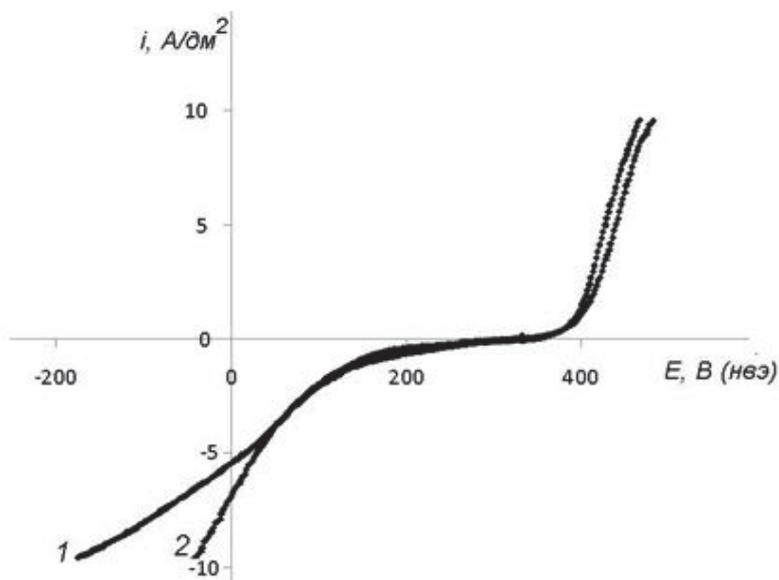


Рис. 2. Катодные и анодные поляризационные кривые для электролита меднения без добавок; 1-без перемешивания, 2- с перемешиванием

Экспериментальные данные и их обсуждение.

На рисунке 2 показаны катодные и анодные кривые для электролита без добавок, на рисунке 1 приведены кривые для электролита с добавками.

Результаты и их обсуждение

Верхняя граница значений катодной плотности тока в нашем случае составила примерно 4 A/dm^2 (для скорости развертки потенциала 2 mV/s). В данном диапазоне не отмечается существенного влияния перемешивания на ход катодной поляризационной кривой, что говорит о том, что положительный и отрицательный эффекты выравнивания не наблюдаются. При увеличении плотности тока можно заметить расхождение катодных кривых для растворов с перемешиванием и без него, что указывает на наличие антивыравнивания, а в предельных случаях заметно даже образование дендритных (губчатых) осадков.

Существенное смещение кривой (рис.1) в сторону более отрицательных значений катодного потенциала в результате перемешивания раствора,

говорит о том, что электролит с добавками обладает положительной выравнивающей способностью в рабочем диапазоне плотностей тока. Также можно отметить действие добавок в области предельного диффузионного тока-добавки препятствуют образованию губчатого осадка на катоде с большой истинной поверхностью. При образовании такого осадка искажается форма соответствующего участка поляризационной кривой, для электролита без добавок. Эта область, для значений плотности тока выше $5-7 \text{ A/dm}^2$ на рис.1, где наблюдается дальнейший подъем кривых вместо площадки предельного тока.

Чтобы определить степень равномерности распределения медных осадков проводились измерения привеса на ячейке Хулла и на щелевой ячейке. В результате проведенных экспериментов было отмечено: без реверса тока масса привеса на первой (ближней) секции катода значительно превышает суммарную массу осадков на остальных катодах при всех исследуемых плотностях тока.

Низкочастотный реверс тока не позволяет обеспечить равномерное медное покрытие на пятисекционном катоде щелевой ячейки и ячейки Хулла. Это происходит из-за геометрических размеров ячеек и крайне неравномерного первичного распределения. Число Вагнера в данном случае значительно меньше единицы, а вторичное распределение приближается к первичному.

Выводы

В ходе проведения эксперимента обнаружено качественное согласие экспериментальных данных и

теоретических, прогнозируемых авторами в [2]. Значения выхода по току в некоторых диаграммах превышают 100%, это обусловлено присутствием ионов одновалентной меди в растворе, в результате обратной химической реакции. Этого возможно удастся избежать используя сверхнизкочастотный реверс (время катодного импульса увеличить до 50-250с, сохранив соотношение между катодным и анодным импульсом).

*Левин Георгий Георгиевич**, аспирант кафедры ТНВиЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Кругликов Сергей Сергеевич, профессор кафедры ТНВиЭП, д.х.н. РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Некрасова Наталья Евгеньевна, доцент кафедры Физической химии, к.т.н. РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Смирнов Кирилл Николаевич, доцент кафедры ТНВиЭП, к.т.н. РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Рензьяев Александр Юрьевич, аспирант кафедры ТНВиЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Кудряшов Виталий Александрович, студент-дипломник кафедры ТНВиЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Кругликов С.С., Ярлыков М.М., Юрчук Т.Е. Влияние реверсивного тока на рассеивающую способность электролита меднения. // Электрохимия. 1991., Т.27, № 3, С.298-300.
2. Кругликов С.С., Некрасова Н.Е. Прогнозирование влияния реверса тока на распределение металла на катодной поверхности. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015, Т.23, #1, С.34-38.

*egor-ivanoff@yandex.ru

ELECTRODEPOSITION OF COPPER USING PR LOW-FREQUENCY CURRENT EFFECT FOR THE INCREASING DISTRIBUTION OF COPPER ON THE CATHODE SURFACE.

Abstract

The effect of the PR low frequency current on the copper distribution on the cathode surface was investigated/For this process was used copper plating electrolyte: CuSO₄; H₂SO₄; Surttec A,B,C.

Key words: electrodeposition, copper plating, throwing power, pulse reverse plating.