

Циклическая вольтамперометрия — эффективный метод контроля добавок в электролите гальваномеднения

Создание конструкций многослойных печатных плат с высокой плотностью межсоединений, в которых использованы сквозные, скрытые или глухие отверстия, делает гальваномеднение ключевым процессом в технологии изготовления ПП. Металлизация плат с высоким соотношением толщины к диаметру (15:1 и выше), заполнение глухих отверстий потребовали специальных приемов в конструкции гальванических ванн, составах электролитов меднения и условиях электролиза.

**Валентин Терешкин
Лилия Григорьева
Дмитрий Колесниченко
Полина Осокина**

В процессе гальваномеднения фактически формируются конструктивные элементы, проводники в металлизированных отверстиях, определяющие эксплуатационные свойства печатных плат: устойчивость к термоудару, циклическому изменению температур, перепайкам, ремонтпригодность. Вот почему поддержание состава электролита, в частности концентрации добавок, анализу которых посвящена настоящая статья, становится необходимым условием обеспечения качественной металлизации печатных плат.

Для осуществления процесса электролитического меднения печатных плат используются сернокислые электролиты. В статье речь пойдет о сернокислых электролитах в широком диапазоне концентраций: медь сернокислая 60–220 г/л, кислота серная 60–220 г/л, натрий хлористый 40–80 мг/л.



Рис. 1. Вид пластинки, полученной при анализе на ячейке Хулла:
а) блестящая (полублестящая) зона — влияние структурообразующих (блескообразующих) добавок;
б) зона матовости — влияние подавляющих добавок;
в) подгар — влияние концентрации меди в электролите (диффузионное ограничение по ионам меди)

На качество осаждаемого медного покрытия и равномерность его распределения по площади ПП влияют следующие параметры:

- состав электролита;
- плотность тока;
- температура раствора;
- гидродинамические параметры;
- рассеивающая способность электролита.

Стандартным анализом на добавки является анализ на ячейке Хулла. Катод в ней расположен под углом к аноду, с целью моделирования процесса электроосаждения металла в различном диапазоне плотностей тока. После электроосаждения на образце можно условно выделить три зоны, отличающиеся по структуре и виду покрытия (рис. 1).

Анализ на ячейке Хулла — это результат интегрального воздействия всех составляющих электролита, позволяющий определить дефекты раствора. Данный метод является косвенным, с его помощью можно получить только примерные визуальные данные о составе и наличии органических добавок в электролите.

Дальнейшее развитие методов электрохимического анализа обеспечило появление цикловольтамперометрического анализа (ЦВА) — количественного метода определения концентрации органических добавок в электролите. ЦВА основан на получении и обработке вольт-амперных зависимостей межфазной границы «поляризующийся электрод — раствор электролита».

Ток, протекающий через ячейку, — это количественная характеристика процесса. На основании закона Фарадея можно оценить массу металла, нанесенного за время катодного цикла при электроосаждении.

Потенциал является качественной характеристикой. Зная потенциал электрода, можно судить

о протекании реакций, которые происходят на электроде. Четкое непосредственное воздействие на потенциал затруднительно. В основном изменить или поддерживать его значение можно, только воздействуя на такие факторы, как плотность тока, температура, конфигурация ячейки, материал электрода и состав электролита.

Зависимость силы тока микроэлектрода, погруженного в электролитическую ячейку, от потенциала изучают с помощью вольт-амперометрического анализа.

В режиме линейной развертки потенциала, при длительном времени осаждения металла на исследуемый электрод, возникают проблемы с получением и поддержанием воспроизводимой поверхности электрода, поскольку в приэлектродном слое возникают изменения. Кроме того, могут происходить побочные процессы, в частности окисление на аноде кислорода или восстановление водорода на катоде.

В ЦВА на рабочий электрод накладывают потенциал, изменяющийся во времени по линейному закону в пределе выбранных значений, при которых на электроде не происходит побочных процессов. Регистрируется зависимость тока, протекающего на рабочем электроде, от линейно изменяющегося потенциала. Выходным сигналом является вольт-амперная кривая.

Типичная циклическая вольт-амперная кривая в гальваническом электролите меди представлена на рис. 2.

Потенциостат создает развертку, при которой потенциал достигает наиболее отрицательных значений: на платиновом электроде осаждается медь. Далее развертка меняет свое направление, при более положительных потенциалах на вольтамперограмме появляется пик анодного тока, соответствующий электрохимическому растворению осажденной ранее меди. Площадь под пиком растворения на вольтамперограмме соответствует массе осадка, осажденного в катодном цикле, и пропорциональна средней скорости осаждения металла [1].

Во время работы электролита концентрация добавок меняется в ходе их окисления, восстановления, включения в осадок, потерь с уносом. Изменение их концентрации приво-

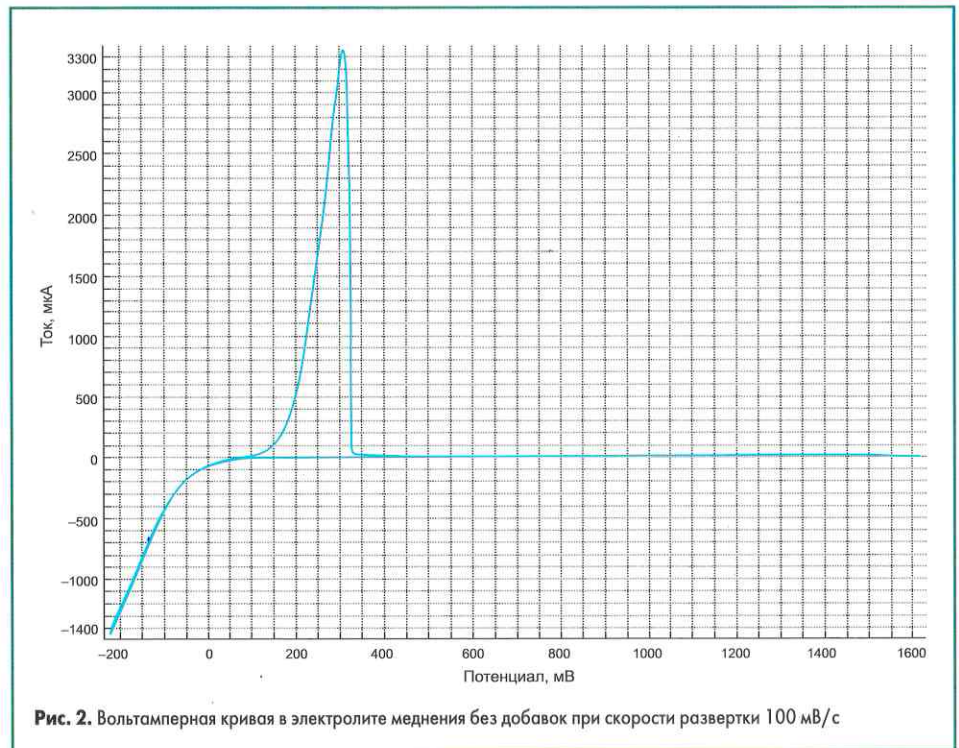


Рис. 2. Вольтамперная кривая в электролите меди без добавок при скорости развертки 100 мВ/с

дит к изменению качества покрытия и свойств осадка. Поэтому важно знать концентрацию добавок в проработавшем электролите.

Основная область применения ЦВА-анализа ЭЛМА — определение органических добавок в гальванических ваннах меди.

По типу действия добавки можно разделить на подавители, блескообразователи и выравниватели.

Подавитель адсорбируется на катоде в течение электролиза, образуя тонкий слой, который становится барьером для диффузии ионов Cu^{2+} к поверхности и, таким образом, снижает скорость осаждения меди.

Блескообразователь — обычно серосодержащее соединение. В процессе электролиза оно присоединяется к ионам меди и облегчает перенос заряда к электроду, тем самым повышая скорость осаждения меди [2]. Блескообразователь добавляется в малых концентрациях, обеспечивая максимально приближенную к равновесной кристаллизацию медного покрытия.

Выравниватель адсорбируется поверхностью при высоких плотностях тока. Это понижает скорость электроосаждения, тем самым выравнивая покрытие на микроуровне.

Количественное определение добавки производится аналитическим путем через ее воздействие на осаждение основного компонента гальванической ванны.

Органические добавки влияют на скорость осаждения металла [3]: если добавка ингибирует катодный процесс (подавитель), то площадь пика снижается (рис. 3), если ускоряет (блескообразователь) — площадь пика растет (рис. 4).

Для количественного определения многокомпонентной добавки в электролитах «Платамет 600» предлагается методика ЦВА-анализа.

Анализ производится на отечественном оборудовании. Комплекс оборудования ЭЛМА-ЦВА (рис. 5) включает потенциостат-гальваностат, установку для вращения дискового электрода (позволяет работать в воспроизводимом приэлектродном слое), трехэлектрод-

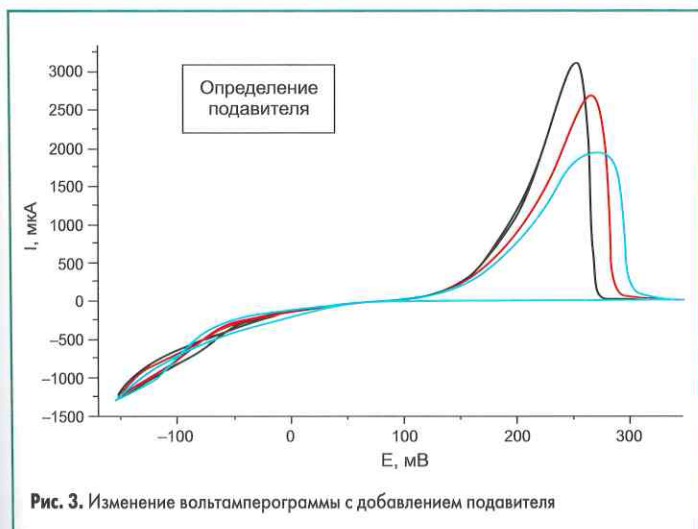


Рис. 3. Изменение вольтамперограммы с добавлением подавителя

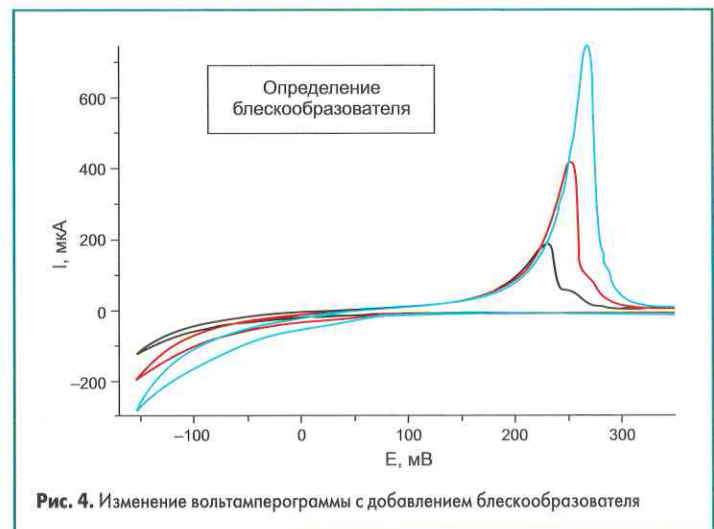


Рис. 4. Изменение вольтамперограммы с добавлением блескообразователя



Рис. 5. Оборудование для ЦВА-анализа

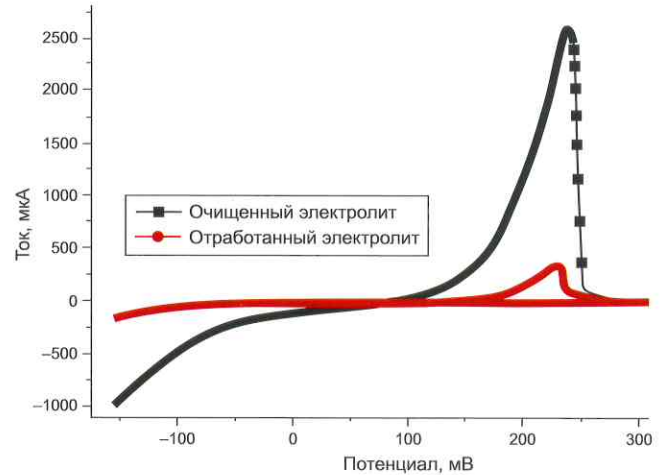


Рис. 8. Поляризационные кривые отработанного электролита и очищенного угольной тканью АУСФ 5 г/л в течение 4 ч

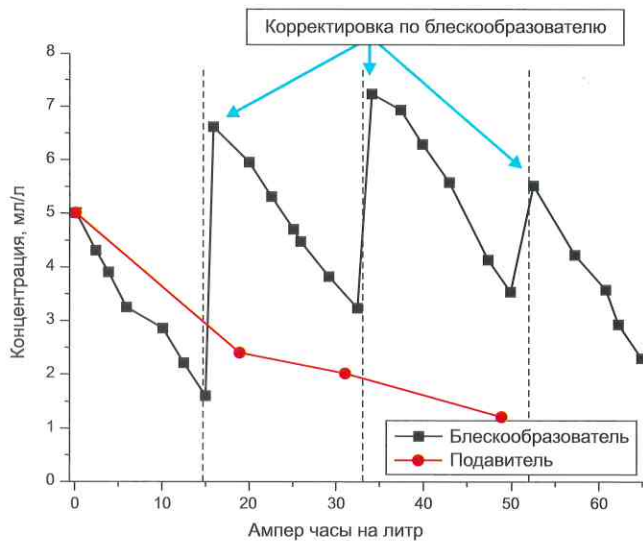


Рис. 6. График расхода добавок в электролите «Платамет 605»

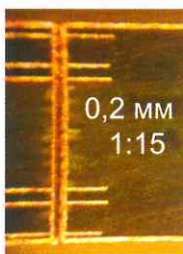


Рис. 7. Микрошлиф металлизированного отверстия МПП

ную ячейку с тремя электродами в комплекте: платиновым дисковым электродом, электродом сравнения, вспомогательным электродом. Также в комплекте поставки предусмотрено необходимое программное обеспечение.

Применение метода ЦВА позволяет определить расход добавок в процессе гальваномеднения «Платамет 600». На графике, приведенном на рис. 6 хорошо видно, что блеско-

образователь расходуется в несколько раз быстрее, чем подавитель.

Для металлизации прецизионных печатных плат применяется электролит «Платамет 605» (ТУ 2620-105-20809146-2008). Особенность данного электролита заключается в применении отдельных добавок. При приготовлении электролита используется стартовая добавка «Платамет 624 А» (ТУ 2480-132-20809146-2013). А корректировка ванны выполняется по результатам ЦВА-анализа блескообразующей добавкой 624 Б (ТУ 2480-133-20809146-2013) и добавкой-подавителем 624 В (ТУ 2480-134-20809146-2013).

Проведение отдельной корректировки позволило достичь высоких результатов как по пластичности медных осадков, так и по рассеивающей способности электролита. На рис. 7 приведена фотография микрошлифа металлизированного отверстия многослойной печатной платы на линии ЭЛГАМЕТ ГМ-ПОС. Использование данной добавки позволяет металлизировать отверстия с соотношением диаметра к толщине до 1:15.

В процессе эксплуатации электролита даже при использовании отдельной корректировки происходит разложение добавки и накопление продуктов разложения в растворе, что приводит к резкому ухудшению качества осадка и неравномерному распределению покрытия. Применяемый способ очистки с помощью активированного угля или угольной ткани АУСФ (ТУ 2160-025-20809146-2008) требует оценки степени очистки. Полноту очистки от загрязнений позволяет определить метод ЦВА.

В ходе анализа (рис. 8) сравнивают вид вольт-амперной кривой и высоту пика растворения рабочего электролита, подвергающегося очистке, со стандартным электролитом без добавок.

Как видно из приведенных кривых, на очищенном электролите площадь пика анодного растворения меди многократно больше аналогичного пика в отработанном электролите.

Вывод

Таким образом, внедряя данную современную разработку отдельного анализа добавок методом ЦВА в технологический процесс, мы получаем возможность удовлетворять насущные потребности современного производства печатных плат, в том числе прецизионных многослойных печатных плат 5–7-го класса. Контролируя количественное содержание органических добавок в электролите с помощью ЭЛМА-ЦВА, мы не только осаждаем качественное покрытие на печатные платы, но и не позволяем электролиту загрязняться избытком добавки и оптимизируем расход химических материалов.

Литература

1. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир, 1980.
2. Healy J. P., Pletcher D., Goodenough M. J. J. Electroanal. Chem., 1992.
3. Kruglikov S. S., Kudriavtsev N. T., Vorobiova G. F., Antonov A. Y. Electochim. Acta, 1965.

