

В. А. ЗАБЛУДОВСКИЙ, В. В. ДУДКИНА (ДИИТ)

ЛОКАЛЬНОЕ ЛАЗЕРНО-СТИМУЛИРОВАННОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ

Розроблено метод отримання локальних нікелевих покриттів без застосування масок за допомогою використання лазерного випромінювання. Розраховано параметри локальних покриттів нікелю та оцінено швидкість процесу електроосадження.

Разработан метод получения локальных никелевых покрытий без применения масок с помощью использования лазерного излучения. Рассчитаны параметры локальных покрытий никеля и оценена скорость процесса электроосаждения.

The mask-free method for obtaining the local nickel coatings using laser radiation is developed. The parameters of local nickel coatings are calculated. The rate of electroplating process is estimated.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время процесс электроосаждения, стимулированный лазерным излучением с целью ускорения процесса электрометаллизации, является предметом повышенного интереса индустрии металлических покрытий [1]. В процессе производства микроэлектронных устройств существующие процессы создания сложных металлизированных структур требуют нескольких особенно сложных этапов по изготовлению масок, процесса фотолитографии и т.д. Это повышает сложность контроля процесса и стоимость производства. Развитие процесса нанесения металлических покрытий с помощью лазера является весьма многообещающей технологией для быстрого избирательного нанесения пленок.

Цель данной работы заключалась в определении оптимальных условий локального лазерно-стимулированного электроосаждения никеля для создания контактных площадок печатных плат.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Электроосаждение пленок никеля осуществлялось из стандартного сернокислого электролита следующего состава (г/л): Ni_2SO_4 – 300, H_3BO_3 – 30, $\text{Na}_2\text{S O}_4$ – 50, pH 6. В качестве источника излучения использовали газоразрядный CO_2 -лазер ($\lambda = 10,6$ мкм) мощностью 25 Вт при генерации в непрерывном режиме. Диаметр лазерного пучка составлял 10 мм.

Температура водного раствора электролита определялась с помощью медь-константановой термодпары. Стационарное значение термо-э.д.с. устанавливалось за время 150...200 с и измерялось цифровым вольтметром В7-38.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [2] приведены результаты исследования спектров пропускания водных растворов электролитов. Установлено, что в ИК-диапазоне излучения водные растворы электролитов имеют низкую пропускательную способность, а на длине волны излучения газоразрядного CO_2 -лазера ($\lambda = 10600$ нм ($943,4 \text{ см}^{-1}$)) их коэффициент пропускания составляет 10 %. Но благодаря сильному локальному нагреву, т.е. высокому температурному градиенту в прикатодной области при облучении источником с достаточно высокой мощностью излучения (CO_2 -лазер), имеет место не только эффект микроперемешивания, но и локальное кипение водного раствора электролита, что значительно усиливает процесс электроосаждения в области облучаемой катодной поверхности.

На рис. 1 показана вольтамперная зависимость, из которой видно, что с увеличением напряжения, подаваемого на катод, кривая $I(U)$ восстановления никеля при выключенном источнике лазерного излучения (кривая 2) располагается ниже кривой $I(U)$ лазерно-стимулированного процесса электроосаждения (кривая 1). Причем, при лазерном облучении происходит уменьшение напряжения электроосаждения Ni.

Эффективность лазерного воздействия оценивалась с помощью коэффициента лазерного ускорения $K_y = j/j_0$, который является также мерой селективности процесса и равен отношению плотности тока лазерно-стимулированного режима электроосаждения к плотности тока при выключенном источнике лазерного излучения.

Из хода кривой $K_y(U)$ (рис. 2) видно, что максимальное ускорение процесса электрооса-

ждения никеля $K_y = 166$ наблюдается при напряжении на катоде $U = 76,13$ мВ, что соответствует плотности тока $j = 77,16$ А/м². При напряжениях $U < 113$ мВ при выключенном источнике лазерного излучения и $U < 30$ мВ при лазерном облучении электроосаждение визуально не наблюдается. При $U > 60$ мВ, что соответствует плотности катодного тока при лазерном облучении 40 А/м², наблюдается делокализация лазерно-стимулированного процесса электроосаждения никеля.

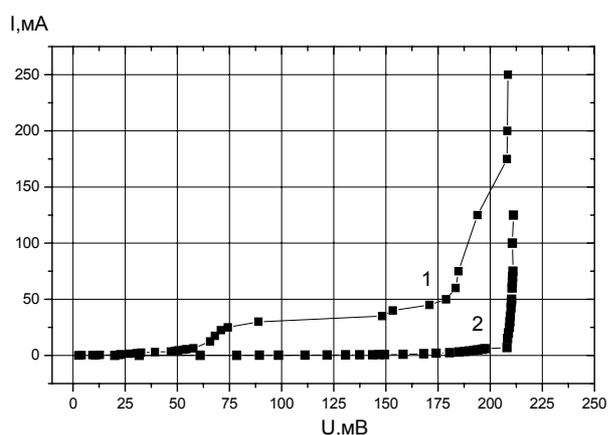


Рис. 1. Вольтамперная зависимость, полученная в простом сернокислом электролите никелирования: 1 – лазерно-стимулированный режим электроосаждения ($\lambda = 10,6$ мкм), 2 – электроосаждение на постоянном токе

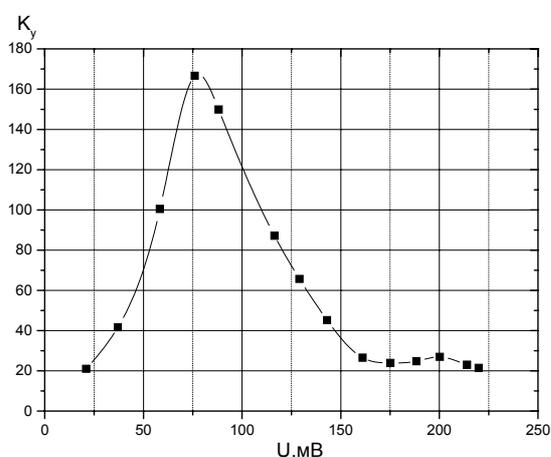


Рис. 2. Зависимость коэффициента лазерного ускорения электроосаждения от напряжения, подаваемого на катод

Согласно рис. 1 и 2, процесс локального лазерно-стимулированного электроосаждения никеля на медную основу наиболее целесообразно проводить при $U = 58$ мВ и $j = 21$ А/м² ($K_y = 100$).

Одним из факторов, обуславливающим ускорение процесса электроосаждения пленок никеля при облучении источником лазерного излучения, является температурный фактор.

Установлено, что при увеличении температуры в прикатодной области вязкость водного раствора электролита никелирования уменьшается от $1,881 \cdot 10^{-6}$ до $0,838 \cdot 10^{-6}$ м²/с, что приводит к увеличению плотности тока электроосаждения и способствует интенсификации процесса электроосаждения металлических покрытий.

Зондирование зоны термического влияния (ЗТВ) с помощью медь-константановой термопары показало нагрев центральной области лазерного луча от 293 до 371 К.

На основании данных о стационарном радиальном распределении температуры в ЗТВ (рис. 3) можно вычислить радиальное распределение плотности тока электроосаждения никеля [3]:

$$j = j_0 \cdot \exp\left\{\frac{E_a \cdot \Delta t(r)}{R T_0 [T_0 + \Delta t(r)]}\right\}, \quad (1)$$

где $j_0 = 0,308$ А/м² – плотность тока электроосаждения никеля при $T_0 = 293$ К, $\Delta t(r)$ – температура, отсчитанная от T_0 , $E_a = 42$ кДж/моль – энергия активации электроосаждения никеля, R – универсальная газовая постоянная.

Однако при $r > r_0$ (где r – радиальная переменная, r_0 – радиус лазерного луча) температура падает, поэтому для описания радиальной зависимости плотности тока лазерно-стимулированного электроосаждения предлагаем следующую модификацию уравнения:

$$j(r) \cong j_0 \left[1 - X(r - r_0) \frac{r - r_0}{r^* - r_0}\right] \times \exp\left\{\frac{E_a \cdot \Delta t(r)}{R T_0 [T_0 + \Delta t(r)]}\right\}, \quad (2)$$

где $X(r - r_0) = \begin{cases} 0, & r \leq 0 \\ 1, & r > r_0 \end{cases}$ и r^* – стационарный

радиус локального пятна лазерно-осажденного металла.

Применение выражения (2) при температурах, соответствующих ходу кривой (рис. 3), дает радиальный профиль плотности тока (рис. 4), из которого видно уменьшение плотности тока от центра ЗТВ к краю локального покрытия. При расчетах значений плотности тока рис. 4 учитывался тот факт, что значения полученные по формуле (2), составляют 15...25 % от экспериментальных значений плотности тока лазерно-стимулированного процесса электроосаждения (рис. 1) и соответствуют

значениям, полученным при электроосаждении на постоянном токе и температуре водного раствора электролита, равной температуре в ЗТВ.

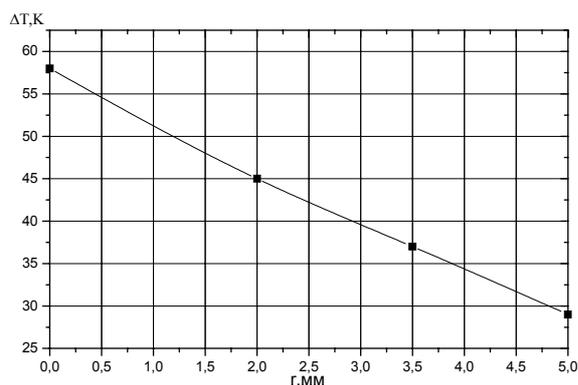


Рис. 3. Радиальное распределение температуры в ЗТВ

В связи с практическим применением лазерного электроосаждения в технологии защитных покрытий [4 – 8] весьма важно выяснить радиальный профиль толщины локального покрытия, образующегося при лазерном электроосаждении пленок никеля на медную основу в оптимальных условиях.

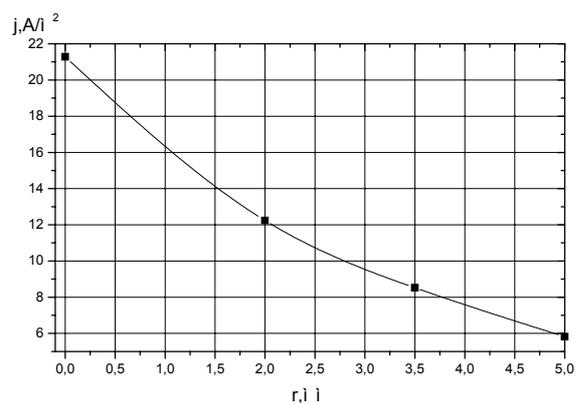


Рис. 4. Радиальное распределение плотности тока в ЗТВ

Толщина локального покрытия (d) пропорциональна плотности тока и времени электроосаждения:

$$d(r) = \frac{k}{\rho} j(r) \tau = \frac{A_{Ni}}{\rho F} j(r) \tau, \quad (3)$$

где $\rho = 8800 \text{ кг/м}^3$ – плотность никеля, $A_{Ni} = 58,71 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$ – атомная масса никеля, τ – время процесса электроосаждения, F – постоянная Фарадея. Результаты расчета толщины локального покрытия (d) в зависимости от радиальной переменной показаны на рис. 5.

Толщина покрытия убывает с увеличением расстояния r от центра пятна до радиуса сфо-

кусированного лазерного луча $r = r_0$ и резко уменьшается при $r > r_0$. Из экспериментальных данных следует, что средняя скорость осаждения никеля в области лазерного нагрева составляет $2,45 \text{ мкм/ч}$ при $j = 20 \text{ А/м}^2$ и $U = 58 \text{ мВ}$, а величина $d_{обл}/d_{необл} = 1$ достигается за время $\tau \approx 1,5 \text{ мин}$, где $d_{обл}$ – толщина покрытия, полученного при лазерно-стимулированном режиме электроосаждения, $d_{необл}$ – толщина покрытия, полученного без лазерного облучения.

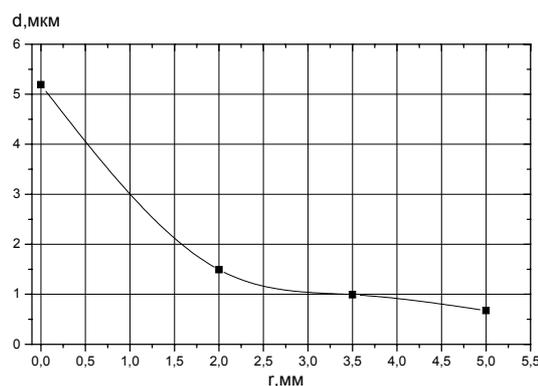


Рис. 5. Распределение толщины покрытия в зависимости от радиальной переменной

Большинство исследователей придерживаются мнения, что фототермический эффект является доминирующим [9 – 11].

Экспериментально установлено, что повышение температуры раствора не приводит к значительному увеличению катодного тока по сравнению с лазерно-стимулированным режимом. Таким образом, лазерное ускорение процесса электроосаждения обусловлено не только термическим эффектом. Увеличение катодного тока электроосаждения никелевых покрытий при лазерном облучении можно связать с передачей импульса электромагнитного поля веществу (атомам раствора электролита), т.е. с пондеромоторным действием излучения.

При поглощении ионом фотона, иону с гидратной оболочкой сообщается как энергия, так и импульс фотона. При этом ион получает приращение скорости в направлении падающего света. Давление света, связанное с передачей импульса электромагнитного поля веществу называется пондеромоторным действием излучения [12, 13]. Вследствие производимого излучением давления увеличивается концентрация ионов в прикатодной области, что приводит к значительному уменьшению перенапряжения кристаллизации по сравнению с режимом электроосаждения на постоянном токе без лазерного стимулирования (см. рис. 1). Та-

ким образом, уменьшение перенапряжения кристаллизации при лазерном стимулировании является причиной уменьшения скорости образования поверхностных зародышей и формирования более равновесной структуры: увеличения размеров блоков мозаики, уменьшения плотности дислокаций [14].

ВЫВОД

В данной работе найдены оптимальные условия локального лазерного электроосаждения никеля на медь из сернокислого электролита, рассчитаны параметры локальных покрытий никеля, а также оценена скорость процесса электроосаждения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Груев, И. Д. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры [Текст] / И. Д. Груев, И. И. Матвеев, Н. Г. Сергеева. – М.: Радио и связь, 1988. – 303 с.
2. Штапенко, Э. Ф. Лазерно-стимулированное электроосаждение никелевых пленок [Текст] / Э. Ф. Штапенко, В. А. Заблудовский, В. В. Дудкина // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2007. – т. 29, № 3. – С. 317-323.
3. Нестеренко, М. В. [Текст] / М. В. Нестеренко, Ю. В. Серянов // *Защита металлов*. – 1990. – т. 26, № 4. – С. 676.
4. Спосіб лазерно-стимульованого електролітичного осадження багаточасткових сплавів нікель-фосфор [Текст] : декл. пат. України на корисну модель № 8471, 7 С25D 5/18 / Заблудовський В. О., Штапенко Е. П., Дудкіна В. В., Краєва В. С., Гулівець О. М., Ганіч Р. П., Герасименко Д. В., Баскевич О. С. – Бюл. № 8 від 15.08.2005.
5. Штапенко, Э. Ф. Структура никелевых пленок, полученных при лазерно-стимулированном электроосаждении [Текст] / Э. Ф. Штапенко, В. А. Заблудовский, В. В. Дудкина // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2007. – т. 29, № 8. – С. 1113-1118.
6. Заблудовский, В. А. Моделирование структуры цинковых покрытий, полученных лазерно-стимулированным электроосаждением, с помощью программируемого импульсного тока [Текст] / В. А. Заблудовский, В. В. Дудкина // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2008. – т. 30, № 4. – С. 545-553.
7. Дудкина, В. В. Лазерно-стимулированная электрокристаллизация цинковых покрытий [Текст] / В. В. Дудкина, В. А. Заблудовский // *Материалы 68 Межд. науч.-практ. конф. «Проблемы и перспективы развития железнодорожного транспорта» (22-23 мая 2008 г., Днепропетровск)*. – Д.: ДИИТ, 2008. – С. 101.
8. Дудкина, В. В. Скорости образования и роста поверхностных зародышей при лазерно-стимулированной электрокристаллизации цинковых покрытий [Текст] / В. В. Дудкина, В. А. Заблудовский, Э. Ф. Штапенко // *Вісник Дніпропетр. ун-ту. Сер. «Фізика. Радіоелектроніка»*. – 2007. – Вип. 14, № 12/1. – С. 107-111.
9. Bindra, P. On the mechanism of laser enhanced plating of copper [Text] / P. Bindra, G. V. Arbach, U. Stimming // *J. Electrochem. Soc.* – 1987. – Vol. 134, No. 11. – P. 2893-2900.
10. Puippe, J. Cl. Investigation of Laser-Enhanced Electroplating Mechanisms [Text] / J. Cl. Puippe, R. E. Acosta, R. J. Gutfeld // *J. Electrochem. Soc.* – 1981. – Vol. 128, No. 12. – P. 2539-2545.
11. Hsiao, M. C. The Investigation of Laser-Enhanced Copper Plating on a Good Heat Conducting Copper Foil [Text] / M. C. Hsiao, C. C. Wan // *J. Electrochem. Soc.* – 1991. – Vol. 138, No. 8. – P. 2273-2278.
12. Эшкин, А. Давление лазерного излучения [Текст] / А. Эшкин // *Успехи физических наук*. – 1973. – т. 110, вып. 1. – С. 101-116.
13. Казанцев, А. П. Резонансное световое давление [Текст] / А. П. Казанцев // *Успехи физических наук*. – 1978. – т. 124, вып. 1. – С. 113-145.
14. Штапенко, Э. Ф. Структура никелевых пленок, полученных при лазерно-стимулированном электроосаждении [Текст] / Э. Ф. Штапенко, В. А. Заблудовский, В. В. Дудкина // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2007. – т. 29, № 8. – С. 1113-1118.

Поступила в редколлегию 18.12.2009.

Принята к печати 23.12.2009.