

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОАЛМАЗОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕДНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

© Г.А.Чиганова¹, Л.Е.Тырышкина¹, А.А.Иваненко²

¹Сибирский федеральный университет,
Отдел физики нанозагрязненных материалов КНЦ СО РАН, Красноярск
²Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН, Красноярск
E-mail: chiganov@akadem.ru

Поступило в Редакцию 12 июля 2013 г.

Показано, что введение нанодиазмов (технические условия ТУ 3974-001-10172699-94) в сернокислотный электролит меднения приводит к уменьшению пористости и соответствующему уменьшению электрического сопротивления медных покрытий.

Гальванические медные покрытия используют в различных областях: для местной защиты стальных изделий при цементации, в качестве подслоя при нанесении защитно-декоративных и функциональных покрытий, в гальванопластике, при производстве печатных плат в качестве токоведущего слоя и т.д. Введение в электролиты меднения высокодисперсных добавок, в том числе нанодиазмов детонационного синтеза (НА), влияет на свойства покрытий. Единый Государственный стандарт на НА не принят, различные производители выпускают НА в соответствии с утвержденными для каждого предприятия Техническими условиями. В [1] показано, что применение НА (ТУ 84-1124-87) в пирофосфатных электролитах приводит к формированию более мелкозернистой структуры покрытий, возрастает их микротвердость и коррозионная стойкость. Согласно [2] при получении покрытий с добавками НА (ТУ 2-037-677-94) в основном наблюдается формирование крупнокристаллической структуры с размерами отдельных кристаллов до 80 мкм, основное количество НА регистрируется в виде конгломератов, расположенных между кристаллами. Из данных, приведенных в [3, 4] для сернокислотных электролитов и НА марки УДА-СТВ (ТУ 05121441-275-95), следует, что характеристики полученных азмасодержащих медных покрытий зависят от плотности тока и концентрации нанодиазмов в электролите. Так, при плотностях тока 0.7 и 1.2 А·дм⁻² и содержании НА 0.1–1 г·л⁻¹ величина удельного сопротивления покрытий возрастает от 21.9 и 24.2 мОм·мм²·м⁻¹ соответственно на 5–10%, при концентрации НА более 1 г·л⁻¹ это уве-

личение составляет 25–31%. При плотности тока 0.7 А·дм⁻² с ростом концентрации НА в электролите микротвердость покрытий возрастает, при 1.2 А·дм⁻² в зависимости от содержания НА наблюдается как понижение, так и рост микротвердости. Введение различных концентраций НА в электролит может вызывать как увеличение, так и понижение эластичности медных покрытий. Основным общим преимуществом получаемых алмасодержащих медных покрытий является их повышенная износостойкость [3, 4].

В использовании медных покрытий при производстве печатных плат в качестве токоведущего слоя к наиболее важным характеристикам покрытий относятся удельное электрическое сопротивление и пластичность покрытий, последнее связано с растяжением оснований печатных плат при изготовлении, монтаже и эксплуатации. Сернокислотные электролиты меднения со специальными добавками характеризуются высокой рассеивающей способностью, что обеспечивает равномерное распределение осаждаемого металла по поверхности и в отверстиях платы [5]. В основном в технологии используют добавки, содержащие поверхностно-активные вещества, рабочие плотности тока – от 1 до 6 А·дм⁻². Введение НА в сернокислотный электролит меднения также приводит к значительному росту рассеивающей способности электролита [3, 4].

Известно, что характеристики гальванических покрытий, получаемых с использованием нанодиазмов, в значительной мере зависят от поверхностно-

го состава и размерных характеристик НА, определяемых условиями детонационного синтеза и извлечения из продуктов детонации взрывчатых веществ или последующей обработкой НА.

Ранее были получены и исследованы покрытия с хромовой [6] и никелевой [7] матрицами, содержащими нанодиамазы, соответствующие ТУ 3974-001-10172699-94. Такие НА получены при детонации сплава тринитротолуол:гексоген в соотношении 2:3 в атмосфере CO_2 и очищены от неалмазного углерода его термоокислением кислородом воздуха в присутствии борного ангидрида по способу [8]. Композиционные покрытия с медной матрицей, содержащие НА, соответствующие указанным Техническим условиям, прежде нами не изучались.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния на характеристики гальванических покрытий введения в электролит меднения нанодиамазов ТУ 3974-001-10172699-94.

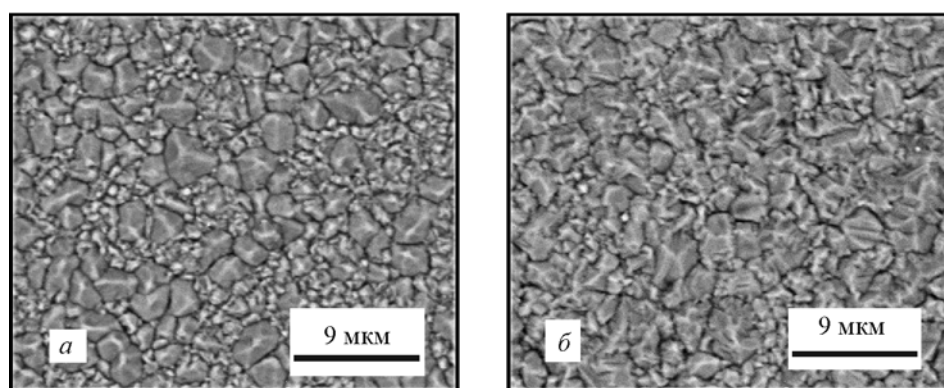
Экспериментальная часть

В качестве электролита меднения использовали сернокислый электролит, содержащий $220 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ сульфата меди и $60 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ серной кислоты. Такие пропорции компонентов относят к универсальным сульфатным ваннам [9], для меднения печатных схем с металлизированными отверстиями обычно используют меньшее содержание меди и более высокую концентрацию серной кислоты, но при использовании специальных добавок и такие пропорции компонентов применимы в технологиях получения печатных плат [5].

Электролиз вели при 293 К, плотности тока $3.1\text{--}3.3 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$. Время осаждения покрытий составляло 15–20 мин, толщина 12–20 мкм. Для получения

алмазсодержащих покрытий водные дисперсии НА готовили ультразвуковым диспергированием навесок порошка в дистиллированной воде (УЗДН-А, частота 22 кГц). Проводимость использованных порошков нанодиамазов имеет примесный характер, величина энергетического барьера примерно 0.53 эВ [10]. В гидрозолях заряд на поверхности частиц НА образуется преимущественно в результате диссоциации поверхностных карбоксильных групп, соответственно в кислом электролите меднения электрофоретическая подвижность частиц НА практически равна нулю. Среднечисленный размер частиц НА в гидрозолях составил 13 нм (анализатор размеров CPS 24000), использованная концентрация НА в электролите $13 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, как и в [7].

Оценку микротвердости покрытий проводили по ГОСТ 9450-76 (микротвердомер ПМТ-3), пористости – по ГОСТ 9.302-88. Микрофотографии покрытий получали на растровом электронном микроскопе Hitachi TM-1000. Для проведения измерений электрического сопротивления и пластичности покрытия наносили на подложки из нержавеющей стали с низкой шероховатостью и легким отслаиванием покрытий, величины силы тока составляли 0.1 и 0.05 А, значения напряжений определяли с помощью мультиметра. Испытания на растяжение покрытий проводили методом одноплечевого изгиба на приборе DMA 242 С (Netzsch). Содержание НА в покрытиях определяли гравиметрически после избирательного стравливания медных образцов в азотной кислоте с контролем растворения покрытий, полученных без добавления НА в электролит меднения. В работе использованы химически чистые реактивы; приведенные данные являются усредненными результатами 3–6 параллельных определений.



Микрофотографии покрытий при 2000-кратном увеличении: медное покрытие (а), медное покрытие с НА (б).

Удельное электрическое сопротивление покрытий

Вид покрытия	$\rho, 10^{-9} \text{ Ом}\cdot\text{м}$				$\langle \rho \rangle \pm \Delta\rho, 10^{-9} \text{ Ом}\cdot\text{м}$
	1	2	3	4	
Медное	17.40	16.38	16.33	16.29	16.63±0.32
Медное с НА	14.83	15.22	15.26	15.22	15.09±0.52

Содержание НА в композиционных покрытиях в среднем 0.1 мас%. Особого влияния введения НА в электролит на микроструктуру покрытий не наблюдается (см. рисунок), средний эквивалентный радиус зерен медных покрытий составляет 1.35 мкм, содержащих НА несколько выше – 1.45 мкм. Пористость медных покрытий не превышает 0.5 поры на 1 см² поверхности, для алмазсодержащих покрытий пористость не выше 0.25 поры/см². Микротвердость образцов различается лишь в пределах погрешности измерений, для медных покрытий средняя величина микротвердости составила 640 МПа, что находится в интервале величин, указанном в ГОСТ 9.303–84.

Данные по удельному электросопротивлению четырех образцов медных покрытий и покрытий с НА при силе тока 0.1 А приведены в таблице, как и средние значения электропроводимости для всех измерений.

Согласно ГОСТ 9.303–84 удельное сопротивление медных покрытий при температуре 18°C составляет $1.68 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. С учетом близости микроструктуры и размерных характеристик зерен покрытий некоторое уменьшение сопротивления алмазсодержащих покрытий можно объяснить уменьшением их пористости; очевидно, что при низком содержании НА в покрытии понижение пористости превалирует над характерным влиянием примесей на проводимость металлов.

При испытаниях на растяжение при максимальной в условиях эксперимента нагрузке (8 Н) разрыва покрытий не наблюдалось, при этом достигнутая величина относительного удлинения медных покрытий в среднем составила 7.0%, покрытий с

НА – 6.6%. Согласно литературным данным пластичность медных осадений в отверстиях современных печатных плат должна быть не менее 6% [11, 12], т.е. полученные покрытия удовлетворяют этим требованиям.

Выводы

Основное влияние добавки наноалмазов детонационного синтеза в сернокислый электролит меднения заключается в уменьшении пористости покрытий, в результате для медных покрытий, содержащих 0.1 мас% наноалмазов, наблюдается некоторое понижение электрического сопротивления.

Список литературы

- [1] Ларионова И.С., Беляев В.Н., Фролов А.В. и др. // Изв. вузов. Физика. 2007. № 9/2. С. 128–131.
- [2] Чухаева С.И., Детков П.Я., Ткаченко А.П., Торопов А.Д. // Сверхтвердые материалы. 1998. № 4. С. 29–36.
- [3] Буркат Г.К., Долматов В.Ю. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 4. С. 685–692.
- [4] Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение. СПб: Изд-во СПбГПУ, 2003. 344 с.
- [5] Терешкин В.А., Фантгоф Ж.Н., Григорьева Л.Н. // Технол. в электронной пром-сти. 2005. № 1. С. 16–18.
- [6] Чиганова Г.А. Автореф. докт. дис. Красноярск, 2006. 41 с.
- [7] Чиганова Г.А., Мордвинова Л.Е. // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 7. С. 801–805.
- [8] Чиганов А.С., Чиганова Г.А., Гушко Ю.В., Ставер А.М. Способ очистки детонационного алмаза / Пат. РФ 2004491, МКИ С 01 В 31/06 // Б.И. 1993. № 45–46. С. 85.
- [9] Вирбилис С. Гальванотехника для мастеров. М.: Металлургия, 1990. 208 с.
- [10] Чиганова Г.А., Чиганов А.С. // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 5. С. 581–586.
- [11] Мылов Г.В., Медведев А.М. // 9-я междунар. конф. «Покрытия и обработка поверхности». М., 28 февраля–01 марта 2012 г. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. С. 81–82.
- [12] Шкундина С.В. // Производство электроники: технологии, оборудование, материалы. 2010. № 5. С. 23–27.