

В.Ф. Гологан*, Ж. И. Бобанова*, С. Х. Ивашку*, Г.Ф. Володина*,
В. А. Мазур**, Б. М. Пушкаш**

МОРФОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МЕДИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ С ИНДУКТИВНО-ЕМКОСТНЫМ УСТРОЙСТВОМ

*Институт прикладной физики АН Республики Молдова,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД-2028, Молдова, Bobanova@phys.asm.md

**Центр метрологии и автоматизации научных исследований АНМ,
ул. Академией, 3, г. Кишинев, МД-2028, Молдова

В опубликованных ранее работах отмечались особенности электрохимического процесса осаждения покрытий в случае применения индуктивно-емкостных устройств (ИЕУ) [1, 2]. Показано, что при изменении параметров устройства (индуктивности и емкости) потенциал катода может смещаться как в более положительную область, так и в более отрицательную. Таким образом, появляется возможность управления электрохимическим процессом посредством варьирования параметров L, C устройства при сохранении постоянными остальных условий электролиза (состава и температуры электролита, плотности тока и др.).

Установлена взаимосвязь между плотностью тока, потенциалом электрода и характеристиками спектра переменных составляющих. При значениях L, C, вызывающих наибольшее смещение потенциала катода в более положительную область, возрастали количество составляющих спектра и ширина частотного диапазона, а их амплитуда увеличивалась в 1,5–2 раза [2].

Такие условия электролиза благоприятствовали повышению плотности тока, а значит, и производительности процесса. Кроме того, при оптимальных условиях осаждения были получены покрытия с более совершенной структурой и улучшенными физико-механическими свойствами [1].

При воздействии ИЕУ на процесс осаждения меди из сульфатного электролита ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 250 г/л, H_2SO_4 – 50 г/л) потенциал катода изменялся в широких пределах (~100 мВ при $i_k = 10 \text{ А/дм}^2$), что существенно отражалось на морфологии и структуре покрытий [2]. Однако эти опыты проводились при осаждении с ограниченным диапазоном изменения условий.

С учетом широкого распространения гальванических медных покрытий в промышленности для увеличения объема данных о влиянии параметров вышеуказанного устройства и условий электролиза на формирование осадков были проведены дополнительные исследования.

Методика проведения исследований

Покрытия осаждались из сульфатных (№ 1–3) и борфтористоводородного электролитов (№4) при плотностях тока $i_k = 1–10 \text{ А/дм}^2$ и температуре раствора 20°C (таблица).

Состав исследованных электролитов

№ п/п	Содержание компонента, г/л				
	Сульфат меди	Серная кислота	Фторборат меди	Борная кислота	Борфтористоводородная кислота (свободная)
1	250	50	–	–	–
2	112	159	–	–	–
3	50	450	–	–	–
4	–	–	35-40	15-20	15-18

Как и в предыдущих исследованиях, для нанесения покрытий использовались источник тока, включающий однофазный трансформатор мощностью в 40 Вт, с блоком выпрямления и индуктивно-емкостное устройство [2]. Параметры контура были выбраны таким образом, чтобы потенциал электрода максимально сдвигался в более положительную область.

Поляризационные изменения проводили в гальваностатическом режиме при ступенчатом изменении тока с выдержкой при каждой установке в течение 30 сек [2, 3]. Покрытия осаждались на

платиновый электрод. Величину тока устанавливали с помощью магазина сопротивлений согласно показаниям вольтамперметра типа М209. Измерение потенциала катода осуществлялось вольтметром модели В7-27А/1, а переменные составляющие тока в цепи источник питания – ванна регистрировали при помощи частотного анализатора С4-56.

В стандартном режиме покрытия осаждались на образцы из фольгированного стеклотекстолита с площадью 0,02–0,04 дм² в течение 1,5 часа при плотности тока 2 А/дм². При других плотностях тока время опытов рассчитывали пропорционально выбранной силе тока.

Для изучения морфологии покрытий применялись сканирующие электронные микроскопы Tesla BS-340 и TESCAN. Определение локального химического состава было выполнено при помощи систем SEM и INCA Energy EDX. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Дрон-5 в кобальтовом излучении.

Результаты и их обсуждение

При осаждении покрытий из универсального сульфатного электролита № 1 подключение ИЕУ оказывало заметное влияние на морфологию медных покрытий: у осадков, полученных при плотностях тока до 4 А/дм², вместо пирамидального роста, наблюдаемого на поверхности покрытий, осажденных без ИЕУ, образовывались кристаллические агрегаты с четкими гранями [2]. Увеличение плотности тока до 10 А/дм² вызывало в обоих случаях рост покрытий в виде «сферолитов», однако в случае применения устройства они были больших размеров. Кроме того, заметно отличалась их морфология (рис. 1): на «сферолитах», полученных только с применением источника питания, наблюдались мелкие структурные элементы полусферической формы (рис. 1,а), при подключении ИЕУ они были «волоконистого» типа с определенной ориентацией (рис. 1,б).

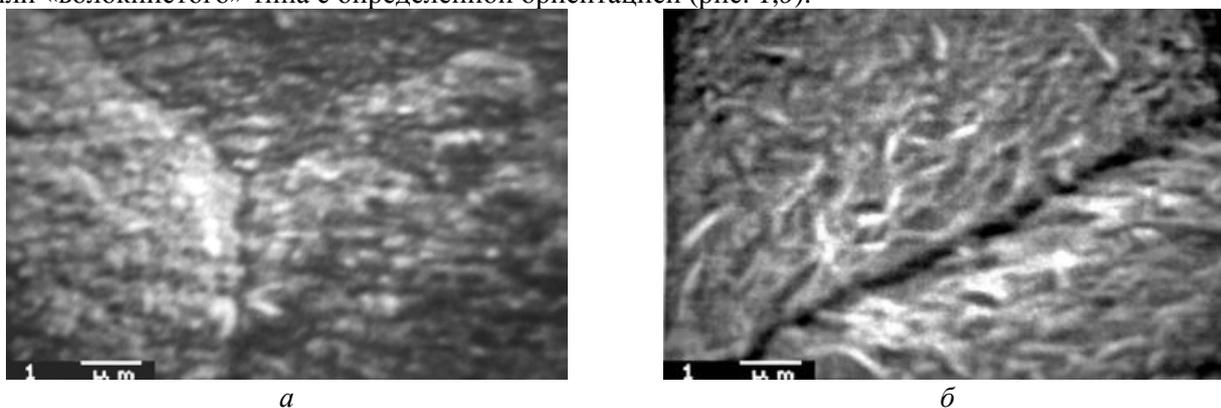


Рис. 1. Морфология поверхности покрытий, полученных из электролита № 1, при $i_k = 10 \text{ А/дм}^2$: а – без подключения LC-устройства; б – с устройством

На поверхности покрытия, полученного из более разбавленного сульфатного электролита № 2 без подключения ИЕУ, происходило образование кристаллических агрегатов, которые заметно отличались между собой (рис. 2,а). При осаждении с использованием источника тока, соединенного с контуром, их размеры возрастали, они были более однородные, что указывало на упорядочение процесса роста покрытия (рис. 2,б). Увеличение плотности тока (3 А/дм²) приводило к измельчению вышеуказанных агрегатов.

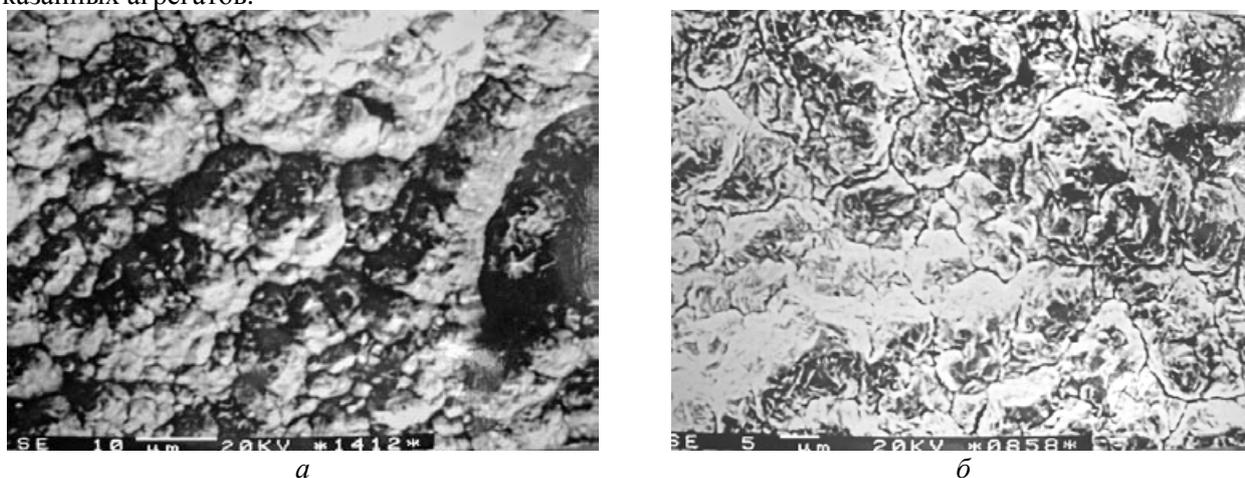
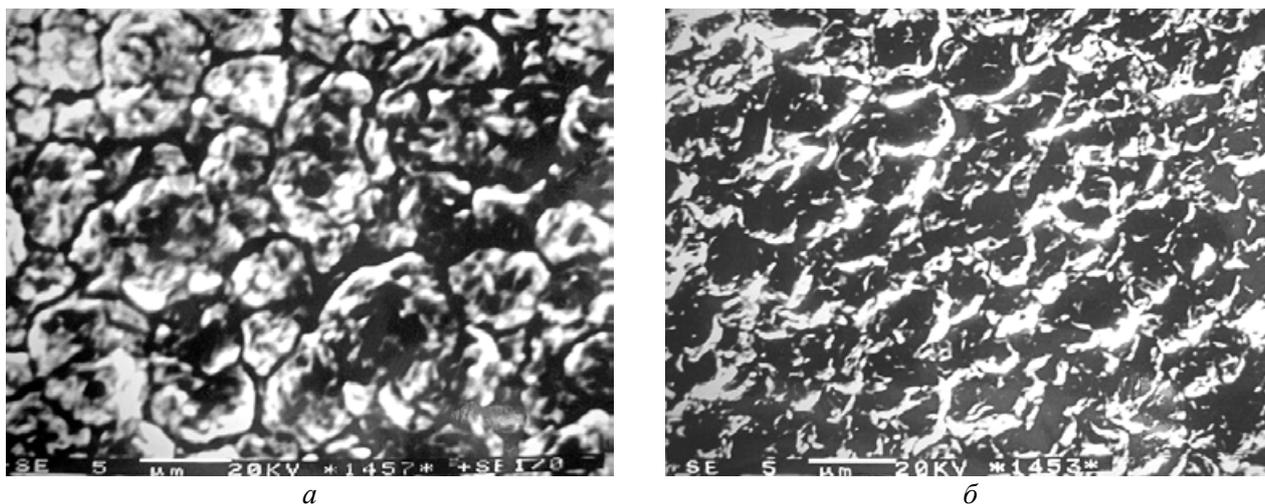


Рис. 2. Морфология поверхности покрытий, полученных из электролита № 2, при $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$: а – без подключения LC-устройства; б – с устройством

Более контрастное отличие отмечалось между покрытиями, полученными из этого же электролита, осажденными на полированную подложку из нержавеющей стали в производственных условиях от 3-фазного источника питания и с подключением параллельного контура ранее описанной конструкции [1, 4]. В первом случае поверхность медного осадка состояла из полусфер, которые значительно отличались по своим размерам (рис. 3,а). Во втором – покрытие представляло собой ряд плоских кристаллических агрегатов идентичных размеров, что способствовало снижению шероховатости поверхности, повышению пластичности и прочности (рис. 3,б) (качественная оценка пластичности и прочности проводилась по количеству перегибов медной фольги, отделенной от подложки). Таким образом, приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют о значительном воздействии ИЕУ на морфологию поверхности осадка меди при прочих одинаковых условиях электролиза.



а

б

Рис. 3. Морфология поверхности покрытий на фольге, полученных из электролита № 2, при $i_k = 2 \text{ A/дм}^2$: а – без подключения LC-устройства; б – с устройством

Необычный характер роста покрытия был установлен при дальнейшем уменьшении концентрации сульфата меди и увеличении содержания серной кислоты (электролит № 3).

В отсутствие индуктивно-емкостного контура медь осаждалась островками ограниченного размера, которые размещались на значительном расстоянии друг от друга, а также в виде дендритов (рис. 4,а).

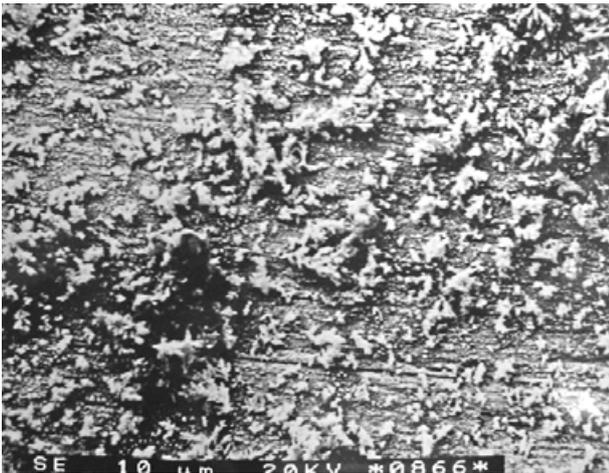
С подключением ИЕУ на поверхности медных покрытий, осажденных при плотности тока $1,5 \text{ A/дм}^2$, образовывались агрегаты необычной шарообразной формы диаметром до 30 мкм, которые находились на расстоянии до 15 мкм и более друг от друга. Они, как правило, не контактировали между собой, что свидетельствует об ограниченном количестве активных центров кристаллизации и уменьшении скорости образования зародыша (рис. 4,б). При соприкосновении поверхностей этих агрегатов могло произойти их срастание. После образования первого слоя покрытия на их поверхностях возникали активные центры, которые благоприятствовали формированию нового слоя «сфер». В отдельных местах поверхности образца были замечены кристаллы с квадратным поперечным сечением (рис. 4,б).

Увеличение плотности тока ($i_k = 2 \text{ A/дм}^2$) интенсифицировало процессы роста и разрушения вышеуказанных образований, что привело к возрастанию количества кристаллов разнообразных форм и размеров на поверхности образца (рис. 4,в).

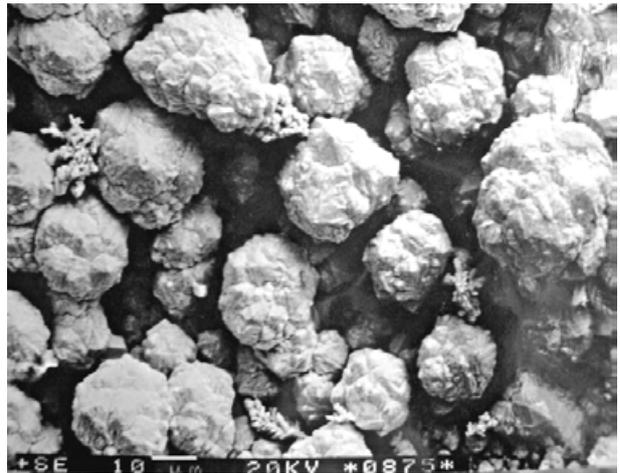
«Сфероиды», видимо, представляют собой кристаллические агрегаты, состоящие из ядра и периферии и при разрушении разделяющиеся на ряд кристаллов, которые остаются на поверхности образца (рис. 4,в). Как «сферы», так и кристаллы легко отрывались от основы при незначительных усилиях (при притирании тампоном). Не исключено, что отдельные кристаллы являлись результатом продолжения роста образовавшихся микрокристаллов на активных центрах. Кроме того, «сфероиды» вырастали и на поверхностях кристаллов (рис. 4,в). На поляризационной кривой наблюдается значительный сдвиг потенциала катода в более отрицательную область (до -500 мВ при $i_k = 4 \text{ A/дм}^2$), причем из-за нестабильности осаждения потенциал электрода изменялся в широких пределах ($25-50 \text{ мВ}$).

На поверхности кристалла наблюдались плотно расположенные растущие полусферические микроагрегаты (рис. 4,з), которые состояли из более мелких структурных составляющих величиной $\sim 10-15 \text{ нм}$ (рис. 4,д). Подробное изучение разрушенного участка кристалла показало, что указанная

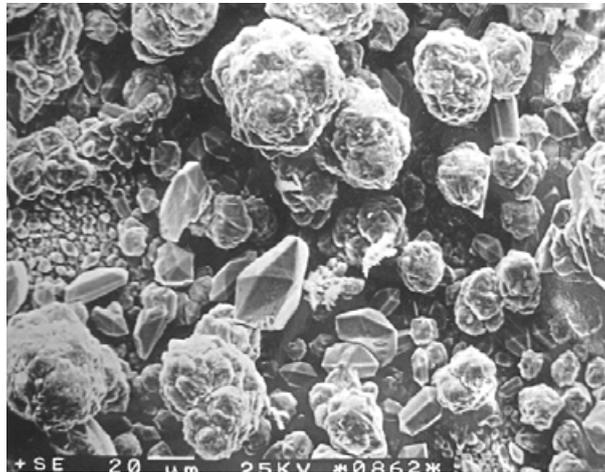
поверхность состоит из структурных элементов вытянутой формы (рис. 4,е), содержащих более мелкие элементы, величина которых не отличалась от вышеупомянутых (рис. 4,д,ж).



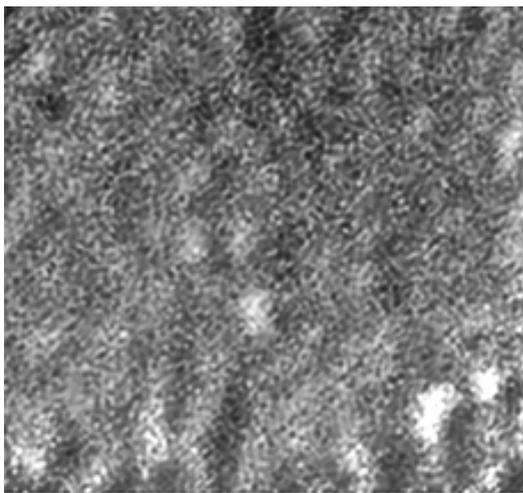
а



б

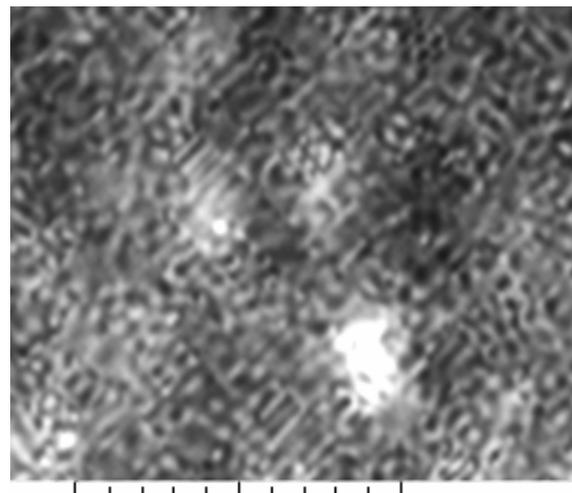


в



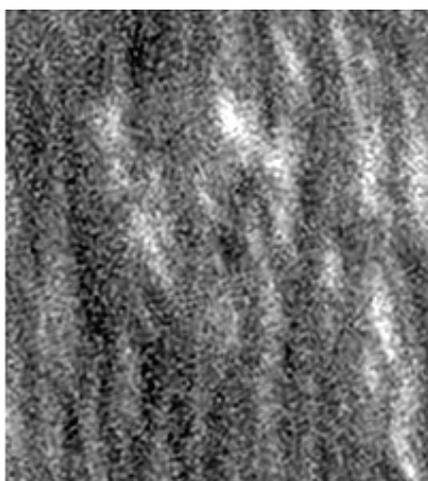
1 μm
SEM MAG: 43,49 kx DET: SE Detector
HV: 30,0 kV

г



0,5 μm
SEM MAG: 43,49 kx DET: SE Detector
HV: 30,0 kV

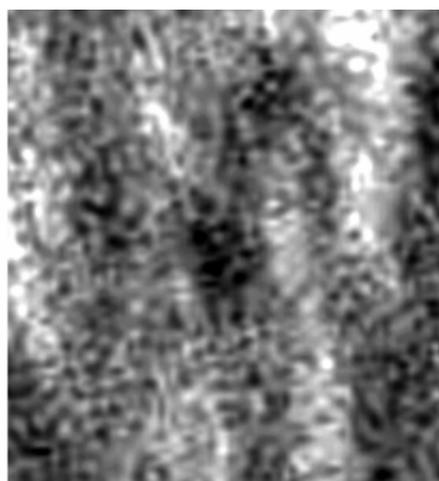
д



1 μm

SEM MAG: 25,77 kx DET: SE Detector
HV: 30,0 kV

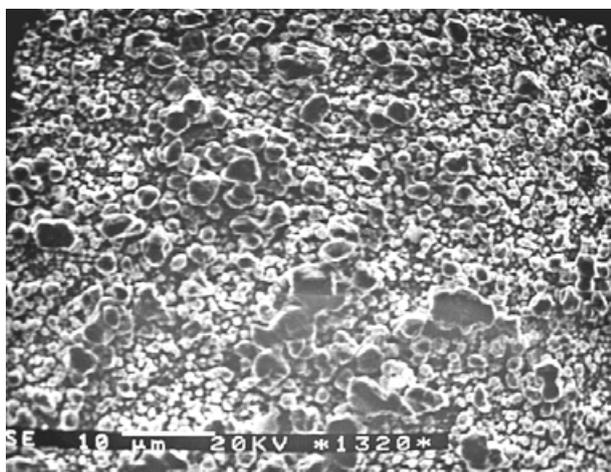
e



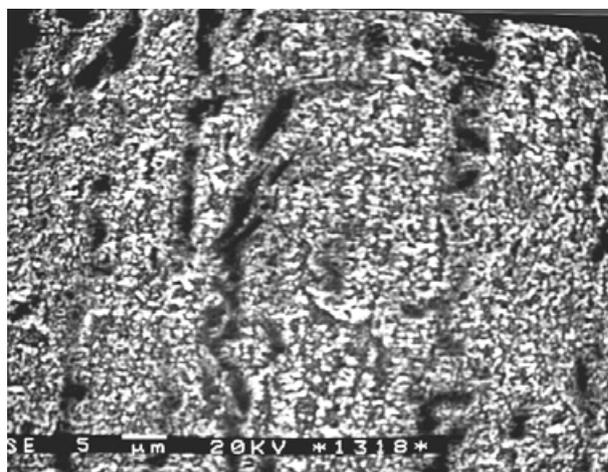
0,5 μm

SEM MAG: 25,77 kx DET: SE Detector
HV: 30,0 kV

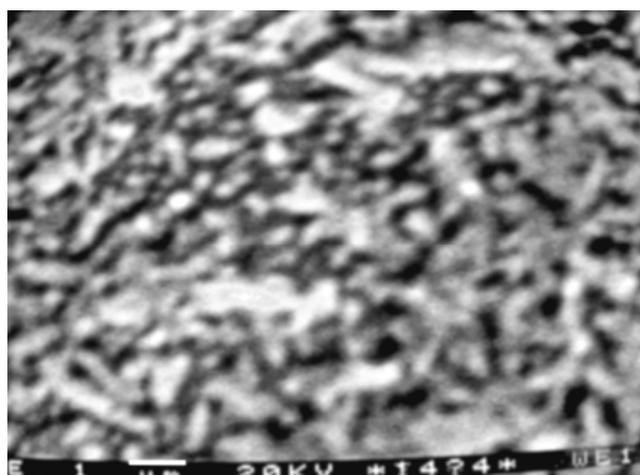
ж



з



и



к

Рис. 4. Морфология поверхности покрытий, полученных из электролита № 3: а – без подключения LC-устройства при $i_k = 2 \text{ A/дм}^2$; б – с устройством при $i_k = 1,5 \text{ A/дм}^2$; в – то же при $i_k = 2 \text{ A/дм}^2$; г – то же на поверхности кристалла; д – то же; е – то же при разрушенной поверхности кристалла; з – то же при плотности $i_k = 2,5 \text{ A/дм}^2$, и – то же при $i_k = 3 \text{ A/дм}^2$; к – то же

Более детальное рассмотрение показало, что поверхность является однородной и на ней отсутствуют разделительные границы между кажущимися, более крупными структурными составляющими (рис. 4,з), что, видимо, связано с шероховатостью поверхности и особенностями съемки.

На дифрактограмме исследуемого образца присутствуют только линии дифракционного спектра меди (рис. 5). Однако микрохимический и рентгеновский анализатор показывает наличие углерода кроме меди (рис. 6). Его включение сложно объяснить, принимая во внимание выбранные условия электролиза. Поэтому для определения причин, вызвавших включение углерода, необходимы дополнительные исследования.

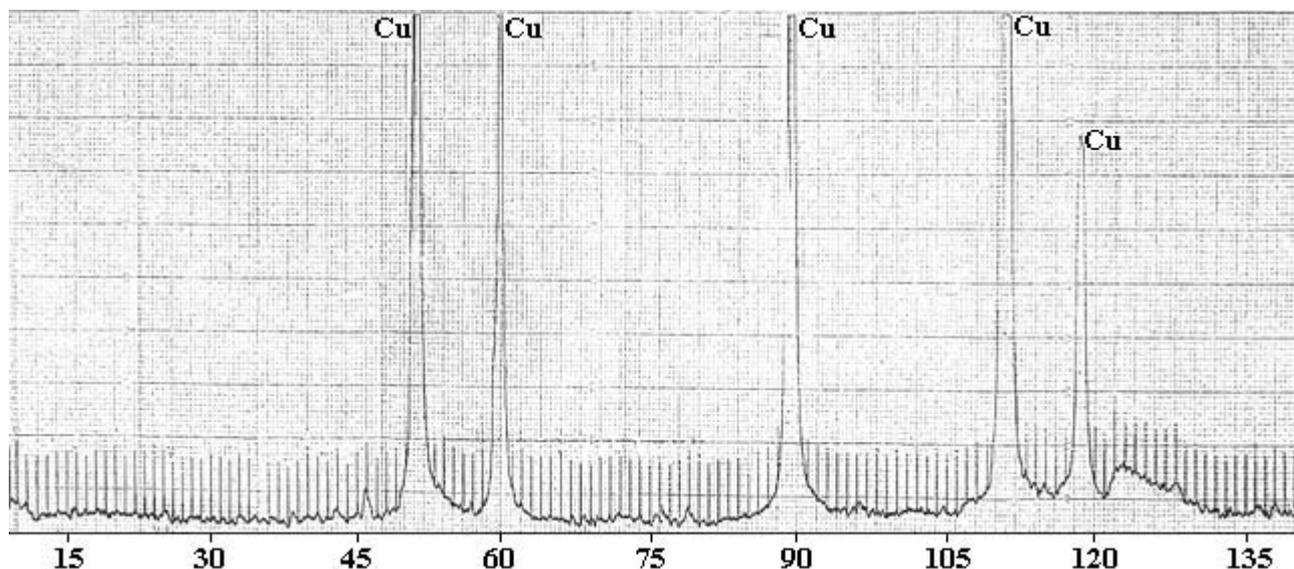


Рис. 5. Дифрактограмма поверхности покрытий, полученных из электролита № 3, при $i_k = 2 \text{ A/дм}^2$

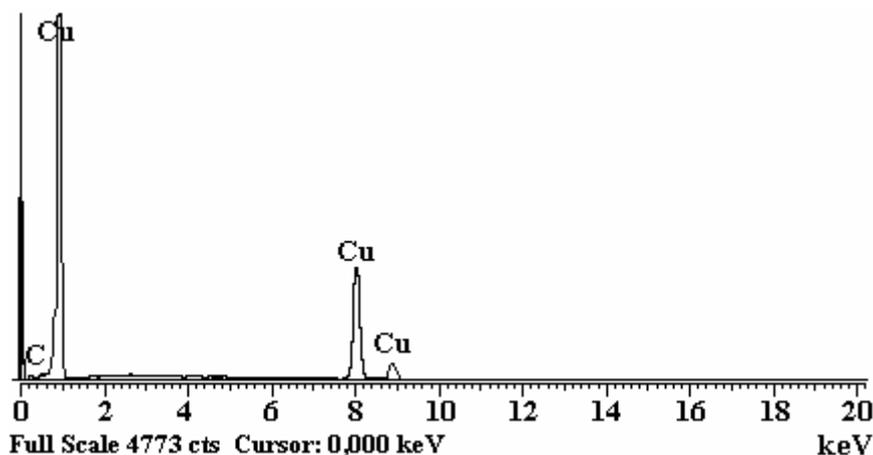


Рис. 6. Локальный микрохимический анализ покрытий, полученных из электролита № 3, при $i_k = 2 \text{ A/дм}^2$ ($C = 3,47 \%$ вес.)

На поверхности образцов, покрытых при плотности тока $2,5 \text{ A/дм}^2$, были обнаружены только кристаллы различных форм и размеров (рис. 4,з). Большинство из них имели квадратное поперечное сечение. Отсутствие сфероидов подтверждает высказанное ранее предположение о возможности роста кристаллов из микрокристаллов как на активных центрах подложки, так и на вновь образовавшихся поверхностях.

Видимо, в этом случае из-за возрастания перенапряжения увеличивалось количество зародышей, обеспечивших рост множества разнообразных кристаллов. В отдельных местах заметны большие агрегаты, которые могли образоваться в результате "срастания" соседних кристаллов (рис. 4,з).

Дальнейшее повышение плотности тока ($i_k = 3 \text{ A/дм}^2$), возможно, привело к еще большему увеличению количества зародышей, которые, разрастаясь, обеспечили осаждение меди на больших участках образца. Другие формы роста отсутствовали. Изучение этих покрытий показало, что они

состояли из однородных структурных составляющих, равномерно распределенных по поверхности (рис. 4,к).

При анализе условий формирования двухмерного или трехмерного зародыша установлено, что вначале, особенно при низких перенапряжениях, энергетически предпочтительно образование зародыша с некристаллической структурой [5, 6]. Эти небольшие частицы более устойчивы, чем обычные кристаллические зародыши, и энергетически выгодна для них сферическая форма. Из-за нестационарности процессов зарождения и роста происходит изменение потенциала катода во времени, что предопределяет образование на активных центрах устойчивых зародышей и их рост за счет накопившихся адатомов и присоединения разрядившихся атомов металла к растущим кластерам. Изменение концентрации адатомов сказывается на величине перенапряжения, которая в свою очередь влияет на образование новых зародышей [5].

Если кластеры полусферической формы растут на большом расстоянии друг от друга, то их радиус зависит от диффузионных $(cDzF)^{-1}$ и электрохимических $(\exp(azF\eta)(i_0r)^{-1})$ факторов [5, 7]. В этом случае перенапряжение определяется размером кластера, а при их срастании большое влияние на рост покрытия могут оказывать диффузионные факторы [7], а также толщина диффузионного слоя, с чем связано в дальнейшем возрастание перенапряжения.

При образовании большого количества мелких зародышей и сравнительно высоких перенапряжениях вначале диффузионные факторы оказывают большее воздействие, в результате чего происходят перекрытие диффузионных зон, сглаживание величины потенциала, изменение плотности тока в соответствии с величинами вновь образовавшихся зародышей, что приводит к выравниванию их размеров [5, 7].

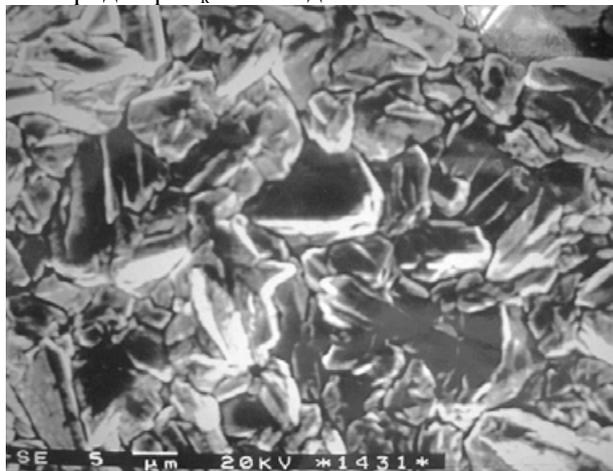
В дальнейшем на аморфных полусферических островках образуются микрокристаллы и в результате их роста формируются кристаллы различных типов [6].

Как было отмечено выше, при выбранных условиях опыта в случае нанесения покрытия без ИЕУ медь практически не осаждалась. Такая же картина наблюдалась при подключении только индуктивности, несмотря на то что из-за ее влияния в цепи источник-ванна происходило: выравнивание пульсации основного тока, сдвиг потенциала катода в более отрицательную область и подавление переменных составляющих. После присоединения емкости, видимо, изменились динамические условия протекания электрохимического процесса. При различных плотностях тока возникли благоприятные условия для новых форм роста покрытий в виде шаровидных кристаллических агрегатов, крупных кристаллов и тонких слоев покрытия.

Новые условия осаждения, очевидно, предопределили значения электрохимических и диффузионных факторов, механизм их влияния, а следовательно, и морфологию роста.

Вышеизложенное свидетельствует о том, что при варьировании условиями электролиза и параметрами ИЕУ возможно получение осадков, обладающих структурой, отличной от известных. Это утверждение подтверждается и результатами исследования морфологии покрытий, полученных из борфтористоводородного электролита № 4.

В отличие от предыдущих опытов при снятии поляризационных кривых потенциал катода изменялся только в положительной области. Оптимальные значения L , C вызвали сдвиг потенциала электрода при $i_k = 10 \text{ А/дм}^2$ на 20 мВ в более положительную область.



а



б

Рис. 7. Морфология поверхности покрытий, полученных из электролита № 4, при $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$: а – без подключения LC-устройства; б – с устройством

На поверхности покрытия, полученного только от источника питания, при $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$ наблюдалось стремление к пластинчатому росту, поверхностные фрагменты располагались хаотически и значительно отличались по своей конфигурации (рис. 7,а). Такая морфология покрытия, видимо, связана с его преимущественным образованием по механизму слоистого роста [8].

Подключение индуктивно-емкостного устройства вызвало существенное изменение механизма формирования покрытия. На поверхности осадка образовались близкие по своим размерам кристаллические агрегаты с явно выраженной ориентацией и четкими гранями (рис. 7,б). Морфологические элементы таких покрытий состояли из отдельных кристаллов с квадратным поперечным сечением, которые в основном располагались перпендикулярно к подложке. Они во многом напоминали уже описанные кристаллы, однако обладали меньшими размерами. Увеличение плотности тока ($i_k = 4 \text{ А/дм}^2$) не изменило характера роста покрытия, однако кристаллические агрегаты измельчались, а отдельные грани были округленными. Образование таких покрытий, видимо, связано с упорядочением электрохимического процесса, то есть синхронизацией отдельных стадий осаждения, благодаря воздействию ИЕУ. Такое влияние контура стало возможным, так как электрохимический процесс является дискретным и на него оказывают влияние многочисленные факторы, определяющие электродную кинетику, а значит, структуру и физико-механические свойства покрытий [9, 10].

Эти исследования еще раз показали, что путем подбора параметров L, C рассматриваемых устройств, а также подбора состава электролита, режимов и других условий осаждения возможно получение принципиально новых, оригинальных по своим свойствам покрытий, что позволит значительно расширить область применения гальванических покрытий, а также разработать более эффективные технологические процессы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гологан В.Ф. Управление электрохимическим процессом индуктивно-емкостными устройствами (обзор) // Электронная обработка материалов. 2005. № 6. С. 39–43.
2. Гологан В. Ф., Бобанова Ж. И., Иваишк С. Х., Попов В. А., Мазур В. А. Особенности процесса осаждения гальванических покрытий в случае применения однофазного источника питания со встроенным индуктивно-емкостным устройством // Электронная обработка материалов. 2007. № 2. С. 12–16.
3. Ваграмян Н. Т., Жемагорцяц М. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. М.: Наука. 1969. 198 с.
4. А.С. 1621559 (СССР). Устройство для электрохимических процессов // Гологан В. Ф., Унгурияну В. М., 1990.
5. Викарчук А. А., Воленко А. П. Пентагональные кристаллы меди: многообразие форм роста и особенности внутреннего строения // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. Вып. 2. С. 339–344.
6. Викарчук А. А., Воленко А. П., Гамбург Ю. Д., Свиденко В.И. Начальный этап трехмерного зародышеобразования пентагональных кристаллов // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 9. С. 1120–1124.
7. Гамбург Ю. Д. Кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. 387 с.
8. Поветкин В.В., Ковенский И.М. Структура электролитических покрытий. М.: Металлургия, 1989. 136 с.
9. Фрумкин А. Н., Андреев В. Н., Богуславский Л. И. и др. Двойной слой и электродная кинетика. М.: Наука, 1981. 376 с.
10. Тягай В.А. Шумы электрохимических систем (обзор) // Электрохимия. 1974. Т. 10. № 1. С. 3–24.

Поступила 17.08.07

Summary

Varying of parameters of inductance-capacitor device, as well as varying of solution composition and current density allow to get copper coating with original surface morphology.