

К. х. н. Л. А. АЛЬБОТА, д. ф.-м. н. И. М. РАПЕНКО,
А. Г. ШВЕЦ, И. Л. АЛЬБОТА

Украина, Черновицкий национальный университет
им. Ю. Федьковича
E-mail: mikroel@chnu.cv.ua

Дата поступления в редакцию
06.08 2002 г.
Оппонент д. т. н. В. Н. ГОДОВАНЮК
(ЦКБ "Ритм", г. Черновцы)

УСТРОЙСТВО УПРАВЛЕНИЯ ИМПУЛЬСНЫМ РЕЖИМОМ ЭЛЕКТРОЛИЗА ПРИ СОЗДАНИИ КОНТАКТНЫХ ПЛОЩАДОК

Устройство позволяет в условиях импульсного потенциостатического и гальваностатического режимов электролиза управлять соотношением компонентов в осаждаемых металлических композициях.

Важной задачей современной технологии производства электронных полупроводниковых приборов является создание надежных электрических контактов, способных выдерживать многократные коммутационные нагрузки и термоциклы. Формирование таких контактов для мощных диодов, транзисторов, тиристоров, печатных плат, фотоэлектронных приборов чаще всего осуществляется напылением металла. Надежные контактные площадки изготавливаются также электролитическим выделением металла постоянным током. Метод позволяет получать структурно совершенные, с высокими электрическими параметрами контакты.

Возникает также необходимость создания контактных слоев из эвтектики — смеси двух или более металлов заданного состава. Это связано с недопустимостью перегрева контактных и, соответственно, приконтактных областей полупроводниковых деталей при создании паяных электрических соединений для широко используемых в ИК-технике фотоприемных элементов, линеек, матриц из ртутных соединений типа $Hg_{1-x}Cd_xTe$, $Hg_{1-x}Mn_xTe$ или из пересыщенных твердых растворов $InSb_xBi_{1-x}$. В процессе присоединения к таким контактным площадкам интегральных преусилителей, мультиплексоров или электрических выводов неприменимы общепринятые термокомпрессионная, ультразвуковая или диффузионная сварка, т. к. их воздействие на полупроводниковые элементы ухудшает фотоэлектрические параметры последних. При получении сплавов двух—трех металлов требуется систематический контроль и коррекция состава электролита [1], потому что изменение концентрации ионов металла в растворе и, особенно, величины рН электролита приводит к существенному изменению состава полученного сплава, а значит, и механических, а также электрических свойств контактов.

Электролиз с применением тока, периодически меняющего свое направление (что обуславливает соответственно и периодическое изменение процессов восстановления и окисления на электродах), имеет

существенное преимущество перед электролизом на постоянном токе [2, 3]. При подаче знакопеременного напряжения возможно увеличение плотности тока на электроде, что равноценно ускорению выделения металла с одновременным избежанием получения неплотного осадка металла и пассивации анода. Электролиз же с применением импульсного режима подачи напряжения на ячейку позволяет изменением амплитуды импульсов напряжения и тока, варьированием длительности импульсов и временных интервалов между ними управлять соотношением компонентов в осаждаемой смеси металлов. Еще в [4] было доказано, что периодическое изменение направления тока ускоряет электроосаждение металлов с учетом их электродных потенциалов. При этом получаются гладкие покрытия с лучшей микроструктурой, адгезией, внешним видом, с меньшей пористостью. К сожалению, этот метод не часто применяется на практике, особенно для получения сплавов металлов.

Нами проводятся систематические исследования по применению электроосаждения в импульсном режиме как отдельных металлов, так и низкотемпературных эвтектических составов In с Bi, In с Sn и др. В этих целях сконструировано, испытано и применяется усовершенствованное устройство, схема и описание функционирования которого представлены в данной статье.

В разработанных ранее устройствах [5, 6] для знакопеременного электролиза используются импульсы напряжения с заданными продолжительностью, полярностью и амплитудой от установленного уровня начального напряжения на электролитической ячейке. Полученные результаты показали необходимость повышения стабильности параметров прямоугольных импульсов напряжения, приложенных к электролитической ячейке, поскольку состав и свойства получаемых металлических осадков в значительной мере зависят от стабильности начального уровня напряжения на ячейке, амплитуды и продолжительности импульсов, а также от величины интервалов между ними (рис. 1). При этом сохраняются все преимущества метода электролиза, в котором направление тока изменяется периодически.

Для стабилизации указанных величин было сконструировано приспособление (рис. 2), в генераторе которого используется интегральная схема DD1 типа K155АГ3, содержащая два независимых одновибратора

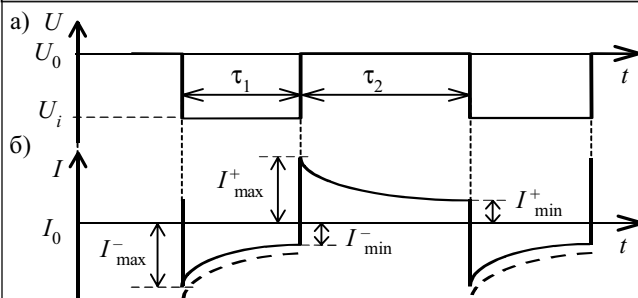


Рис. 1. Диаграмма изменения напряжения U (а) на электролитической ячейке и тока I (б), проходящего через нее: U_0 — постоянная составляющая напряжения на ячейке; U_i — импульсная составляющая; τ_1, τ_2 — промежутки времени t

ра. Длительность времени нахождения каждого из одновибраторов в режиме ожидания зависит от параметров их внешних RC-цепей согласно формуле

$$\tau = kRC (1 + 0,7R),$$

где $0,28 < k < 0,32$; $R = 5 \dots 50$ кОм; C — не ограничена.

Подключение конденсаторов $C1$ — $C4$ к одному одновибратору и, соответственно, $C7$ — $C10$ к другому осуществляется при помощи переключателей $T1$ — $T4$ и спаренных с ними переключателей $T5$ — $T8$, что позволяет ступенчато и независимо изменять промежутки времени τ_1 и τ_2 , на протяжении которых одновибраторы находятся в режиме ожидания. Эти величины можно плавно изменять при помощи линейных сопротивлений потенциометров $R1$ и $R2$. Описанное схематехническое решение позволяет изменять величины τ_1 и τ_2 в пределах от 0,05 мс до 20 с.

Прямоугольные импульсы напряжения с выхода интегральной схемы $DD1$ подаются на делитель $R3$, а потом — на вход усилителя $DA1$. Там же эти колебания суммируются с постоянным напряжением, снимаемым с делителя $R5$. Амплитуду колебаний на вхо-

де усилителя, построенного на довольно мощных транзисторах $VT1$ и $VT2$, можно плавно изменять в пределах $+1,5 \div -3,5$ В. Необходимость использования таких транзисторов обусловлена тем, что в некоторых экспериментальных условиях создания конкретных приборов через электролитическую ячейку комбинированного переключателя устройства (Ком, рис. 3) иногда могут проходить токи силой до 5 А.

Стабилизацию амплитуды прямоугольных импульсов на электролитической ячейке осуществляет компенсатор, в состав которого входят усилитель $DA1$ (рис. 2), электролитическая ячейка Ком, сопротивление нагрузки которой $R_{ст}$, и комбинированный переключатель $P1$ — $P6$ (рис. 3). Последний осуществляет полную обратную связь компенсатора с инверсным входом $DA1$ (рис. 2). При переводе переключателя $P1$ — $P6$ в положение 2 двухканальный осциллограф $C1-93$ и цифровой вольтметр $V (B7-21A)$ позволяют измерять и определять характер напряжений, приложенных к ячейке, их временные и амплитудные характеристики во время импульсов, а также величину и изменения величины проходящих через электролитическую ячейку импульсов тока. Когда переключатель $P1$ — $P6$ находится в положениях 2 и 3, электролиз растворов проводится в условиях потенциостатического [7, с. 17—21] режима. В этом случае компенсатор компенсирует уменьшение напряжения на ячейке Ком на величину падения напряжения на сопротивлении нагрузки $R_{ст}$ ячейки, роль которого исполняет магазин сопротивлений $R3$.

При переводе переключателя в положения 4 и 5 изменяется последовательность соединения ячейки и сопротивления $R_{ст}$. В этом случае компенсатор стабилизирует величину тока, проходящего через ячейку во время импульса. В этом положении электрохимический процесс проводится в условиях импульс-

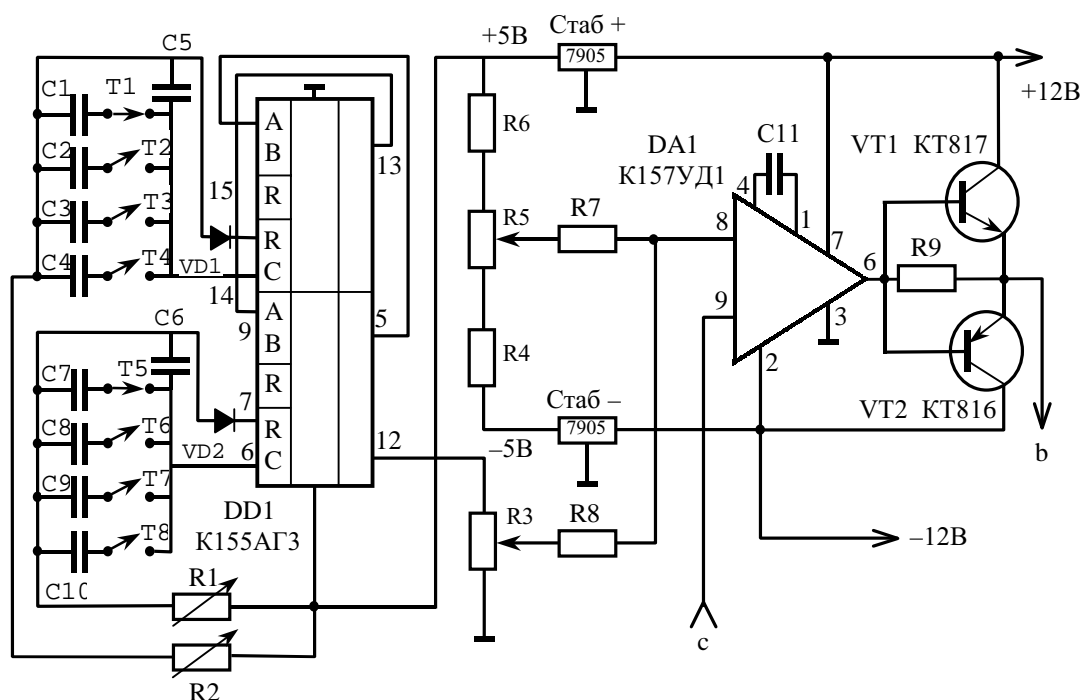


Рис. 2. Принципиальная схема генератора и компенсатора устройства

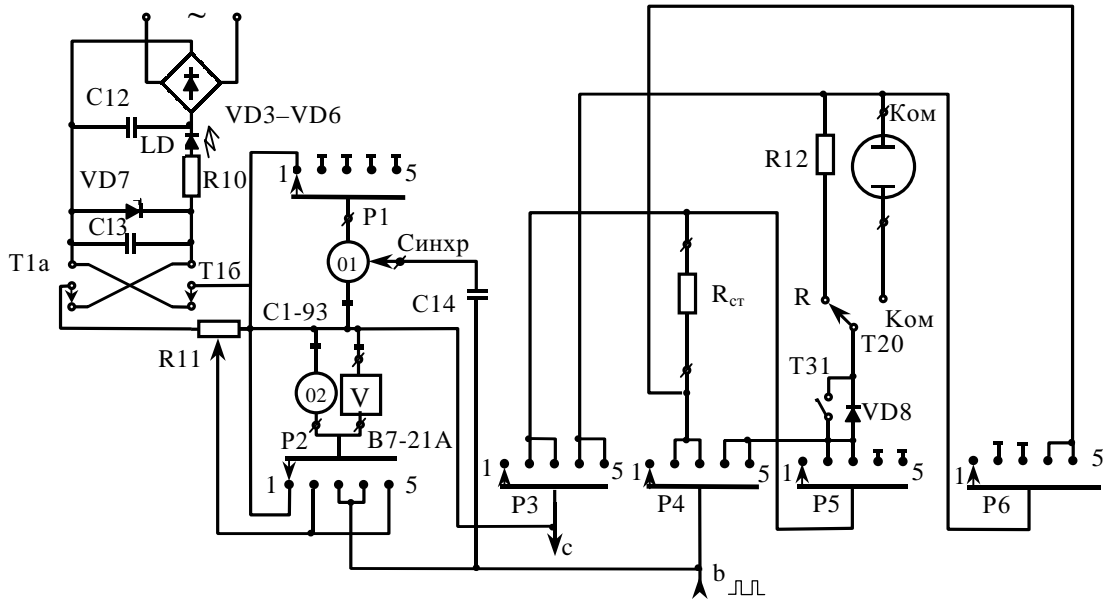


Рис. 3. Комбинированный переключатель устройства

ного гальваностатического [7, с. 17—21] режима. (Хорошо известно, что потенциостатический и гальваностатический импульсные режимы отличаются условиями проведения электрохимического процесса. Потенциостатический режим позволяет избирательно выделить один металл из раствора, а гальваностатический — ускорить процесс электролиза.)

При нахождении переключателя в положении 1 на экране осциллографа появляются горизонтальные (нулевые) линии обоих его каналов (1 и 2), которые перед измерением совмещают с “нулевой” горизонтальной линией на калибровочной сетке электронно-лучевой трубки (ЭЛТ). При переводе переключателя P1—P6 в положение 2 прибор переходит в потенциостатический импульсный режим и на экране осциллографа появляется зависимость изменения во времени напряжения на ячейке (канал 2), а на канале 1 — горизонтальная линия на расстоянии от “нулевой” линии на величину, пропорциональную калибровочному напряжению, снятому с делителя R11 (рис. 3) и измеренному цифровым вольтметром V. Это дает возможность определить величину напряжения, приложенного к электролитической ячейке. Полярность калибровочного напряжения на экране ЭЛТ изменяется при помощи переключателя T1a—T16. Светодиод LD исполняет роль сопротивления нагрузки стабилизатора VD7 и индикатора включения прибора. В положении 3 переключателя канал 1 осциллографа регистрирует зависимость изменения во времени напряжения на ячейке, а канал 2 — величину тока, проходящего через ячейку во время импульса.

При переводе переключателя P1—P6 в положение 4 и 5 прибор переходит в гальваностатический импульсный режим электролиза. Тогда канал 2 отображает изменение во времени напряжения на ячейке, а канал 1 — зависимость величины тока, проходящего через нее во время импульса.

Для проведения тестовых исследований во всех случаях, кроме растворов, использованных

для построения зависимости рис. 4, использовался электролит следующего состава: NiSO_4 — 200 г^{-1} , H_3BO_3 — 30 г^{-1} , NaCl — 10 г^{-1} . Для построения зависимости рис. 4 использовались растворы с возрастающей концентраций NiSO_4 в электролите.

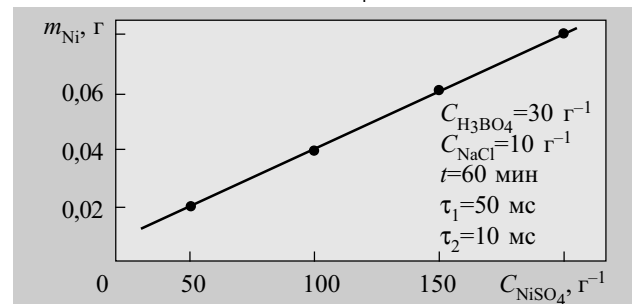


Рис. 4. Зависимость массы (m) выделенного никеля во время электролиза от концентрации (C) сульфата никеля в электролите

Необходимо отметить, что во всех тестовых экспериментах анодом служила никелевая пластина площадью $18,4 \text{ см}^2$. Никель во всех случаях выделялся на платиновом, предварительно очищенном в растворе азотной кислоты (1:1), электроде площадью 2 см^2 . Исследования проведены при комнатной температуре. Постоянная составляющая напряжения на ячейке равнялась 0 В , а импульсная — $-1,8 \text{ В}$.

Из рис. 4 следует, что при постоянных интервалах τ_1 , τ_2 и времени t проведения электролиза масса выделенного никеля на электроде линейно растет с увеличением концентрации ионов никеля в электролите. Эта зависимость подтверждает правильность работы прибора (отвечает закону электролиза Фарадея). Значительная разница площадей поверхностей электродов анода и катода указывает на незначительную поляризацию анода.

Как и следовало ожидать, с увеличением времени электролиза прямо пропорционально возрастает и масса выделенного металла (рис. 5), что также отве-

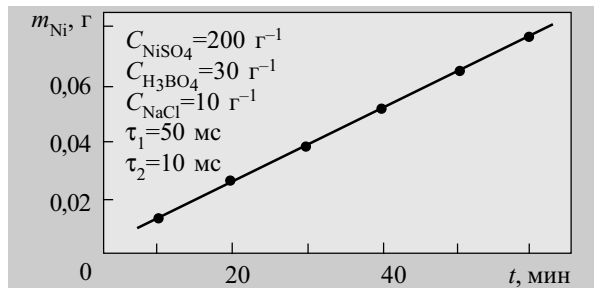


Рис. 5. Зависимость массы выделенного никеля от продолжительности электролиза

чает закону Фарадея и подтверждает правильность работы устройства.

При увеличении катодного промежутка времени (τ_1) электрода и неизменном анодном интервале времени (τ_2), как это видно из рис. 6, увеличивается масса выделенного никеля. Нарушение линейности в графической зависимости при малых величинах τ_1 можно объяснить значительным количеством растворяю-

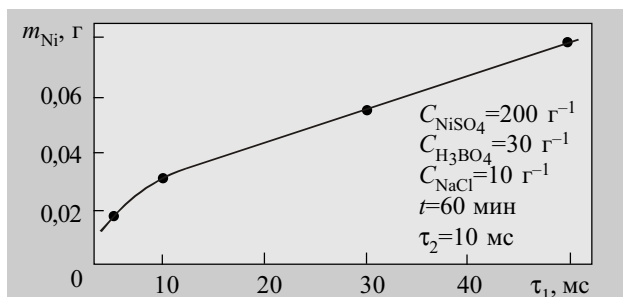


Рис. 6. Зависимость массы выделенного никеля во время электролиза от величины протяженности катодного импульса тока τ_1 при постоянной величине τ_2

щегося никеля во время промежутков τ_2 . Это подтверждается уменьшением массы выделенного электролизом никеля, когда увеличивается анодный интервал (τ_2) напряжения на ячейке при постоянном катодном промежутке времени (τ_1) (рис. 7). Если $\tau_1 = \tau_2$, масса выделенного никеля оказывается равной нулю.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что процесс восстановления никеля на электроде протекает обратимо, и его скорость мало отличается от скорости процесса его растворения во время анодных импульсов тока. Проведенные исследования процессов электрохимического восстановления некоторых металлов (никеля, меди и др.) с помощью им-

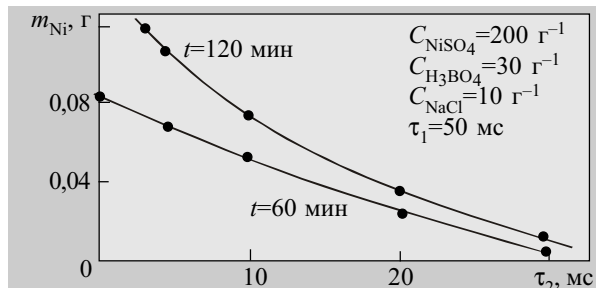


Рис. 7. Зависимость массы выделенного никеля во время электролиза от величины протяженности катодного импульса тока τ_2 при постоянной величине τ_1

пульсных токов показали, что масса полученных металлических осадков зависит не только от концентрации ионов этих металлов в растворах, потенциала электрода, полярности и амплитуды наложенных импульсов напряжения, но и от величины промежутков времени, когда электрод исполняет катодную (τ_1), а также анодную (τ_2) функции.

Предлагаемое устройство может использоваться при проведении управляемого электроосаждения различных металлов и их смесей, а также для исследования закономерностей импульсного электролиза в разнообразных условиях.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Вячеслав П. М. Покрытия сплавами.— М.—Л.: ГНТИ машиностр. лит-ры, 1961.
2. Бибииков Н. Н. Гальванические покрытия на токе переменной полярности.— Там же, 1958.
3. Костин Н. А., Кублановский С. С., Заблудовский В. А. Импульсный электролиз.— К.: Наук. думка, 1989.
4. Бороздина М. С., Лукашова П. С., Дубровин В. В. Ускоренное электроосаждение меди, цинка, латуни из цианистых электролитов при периодическом изменении направления постоянного тока.— М.—Л.: ИТЭИН, 1954.
5. Альбота Л. О., Деревенко В. В., Раренко І. М., Швець О. Г. Пристрій для створення стійких металічних контактів в напівпровідникових приладах за допомогою електролізу // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту.— 1999.— Вип. 50. Фізика.— С. 94—96.
6. Швець О. Г., Альбота Л. О., Альбота І. Л., Раренко І. М. Електронний пристрій для створення стійких металічних контактів в напівпровідникових приладах за допомогою електролізу // Там же.— 2001.— Вип. 102. Фізика.— С. 47—50.
7. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Т. 2.— М.: Мир, 1979.