

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ НА ПОРИСТОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ГЕРКОНОВ

И.А. Зельцер*, Е.Б. Трунин* - к.т.н., Е.Н. Моос** - д.т.н.
* 390027, ул. Новая, 51В, Рязань, Россия, ОАО «РЗМКП»
** 390000, г. Рязань, ул. Свободы, д. 46,
Рязанский государственный университет им. С.А. Есенина

С помощью физико-химических методов исследования поверхности и приповерхностных областей металлических структур обнаружена корреляция между качеством исходных сред, уровнем загрязнения контактных покрытий и выходом годных герконов. Предложена для обсуждения модель, связывающая концентрацию пор с концентрацией микропримесей.

Using physical and chemical methods of analysis of surface and near-surface areas of metal structures a correlation is shown between quality of initial media, a contamination level of contact coatings and the reed switches yield. The paper offers for discussion a model connecting the concentration of pores with the concentration of trace contaminants.

Введение

Одним из важнейших элементов конструкции герконов являются контактные покрытия. Они должны обеспечить стойкость к коррозии, сопротивление механическому и электроэрозионному износу, низкое удельное и переходное сопротивление. Наилучшим образом этим требованиям, по мнению авторов [1, 2], удовлетворяет золото-рутениевое покрытие, изготовленное по специальной технологии методом электрокристаллизации.

Независимо от способа выращивания, основным при росте кристалла признается вещественное взаимодействие кристалла и среды, причем одним из наиболее мощных воздействий внешней среды на образование кристалла следует считать ее неизбежное в той или иной мере вхождение в состав кристалла, которое служит важным источником ростовых напряжений и структурных дефектов [3]. Другая главная особенность роста кристаллов – его саморегулирующий характер, когда кристалл, раз возникнув, растет по законам взаимодействия со средой. Он приспосабливается к условиям роста, изменяя в соответствии с этим свою форму, образует почти совершенные или, отравляясь примесями, аномальные, искаженные формы. Кристалл почкуется, отделяя мельчайшие частицы, производящие в благоприятных условиях новые кристаллы, образует сложные сообщества, подчиняющиеся законам коллективного роста, зарождается, развивается и стареет, накапливая напряжения, растрескиваясь в процессе роста и расщепляясь [3].

Весь процесс эволюции монокристаллов, от предельных форм, простейших по огранке и почти совершенных по строению, до полного разрушения их под влиянием вхождения внешней среды, может быть охарактеризован наиболее кратко с помощью представлений о взаимодействии симметрии кристалла и среды [4].

Если принять, что входящая в кристалл среда полностью асимметрична, то ее проникновение в состав кристалла, понижающее его приближенную симметрию все умножающимися нарушениями, можно рассматривать как «борьбу» асимметричной среды с симметричным кристаллом.

Таким образом, эволюция конечных макроформ кристаллов, в зависимости от вхождения в них внешней среды, подчиняется осуществляющемуся через ряд этапов принципу Кюри – суперпозиции симметрии. Асимметрия среды шаг за шагом преодолевает упорядоченность макроформ однородных кристаллов, рассматриваемых с точки зрения их реальной, т. е. приближенной симметрии [3, 4]. Принцип Кюри может быть так же обобщен для случая взаимодействия деталей геркона с технологической средой при их изготовлении, в том числе при нанесении гальванопокрытий контактных пружин. При этом необходимо также руководствоваться все той же идеей, связывающей возникший дефект электролитического покрытия с вхождением среды в его состав.

Внимание должно быть сосредоточено как на индивидуальных проявлениях, так и суммарном действии дефектов.

Одним из наиболее важных типов дефектов в электролитических покрытиях, оказывающих существенное влияние на их электрические свойства и коррозионную стойкость, являются поры [5 – 9].

Порами обычно называются макро- или микроканалы, проникающие в покрытия до покрываемого изделия и нарушающие непрерывность слоя осажденного металла. По размерам и форме поры разделяются на три группы: макропоры, микропоры и поры канальчатого типа [6].

По мнению автора [6], возникновение микропористости определяется в основном структурными особенностями электроосажденных металлов. Макропоры образуются в результате неоднородности электродной поверхности, связанной с включением различных чужеродных частиц, на которых облегчено выделение водорода и затруднено выделение металла. Что касается канальчатых пор, то они появляются главным образом под действием внутренних напряжений, приводящих к растрескиванию электролитического покрытия и образования «сетки трещин».

Данные о факторах, влияющих на пористость гальванических покрытий, по результатам работы [7] помещены на схеме, изображенной на рис. 1. Для субмикронных покрытий герконов одними из наиболее важных факторов, влияющих на пористость, являются микрозагрязнения и толщина покрытия.

Как уже указывалось в [7], резкое увеличение закрытия пор наблюдается при определенных толщинах покрытия. Так, для золотых покрытий эта толщина составляет 0,5 мкм, как это видно из рис. 2 [7], кривая 1. На кривой выделяются три участка, причем, как было установлено [7], при переходах от одного участка к другому не наблюдается резких кристаллографических изменений. На ранних стадиях осаждения пористость определяется состоянием поверхности подложки. Эта ситуация сохраняется до предельной толщины, после чего происходит резкое снижение пористости и переход к режиму осаждения, в котором наклон кривой «пористость-толщина» определяется параметрами самого осадка. В мелкокристаллических осадках переход от доминантного влияния подложки к определенному влиянию самого покрытия происходит при более низких толщинах. Процессы в переходной зоне, по мнению авторов [7], не имеют теоретического объяснения. Существуют уравнения, определяющие связь пористости (N) и толщины (t) покрытия. Для золотых покрытий известно уравнение Франта [7]:

$$N = \gamma t^{\alpha}, \quad (1)$$

где γ , α - параметры, характеризующие условия осаждения.

Непосредственно для случая контактных покрытий герконов проблема пористости рассматривалась в [10, 15]. Здесь методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) изучалась морфология контактирующей поверхности герконов [1, 2] на различных технологических стадиях формирования контактного покрытия. Полученные результаты коррелируются с данными, приведенными в работе [7]. В частности показано, что при электрохимическом осаждении золота на железоникелевую подложку формирование пленки начинается с образования изолированных трехмерных зародышей с плотностью расположения 10^6 см^{-2} (рис. 3). Полная коалиценция островковой структуры и фактически образование сплошной пленки становится возможным при длительности процесса кристаллизации $t_{\text{кр}} = 40$ с. При этом критическая толщина образовавшегося гальванопокрытия составляет $120 \div 150 \text{ нм}$ (рис. 4). Показано, что порообразованию при осаждении золотого подслоя толщиной $600 \div 700 \text{ нм}$ способствует как режим постоянного электролиза, так и импульсный режим (рис. 5). Для этих случаев получены распределения плотности пор в зависимости от площади их поверхности (рис. 6).

В работах [10, 15] установлено также, что гальванопокрытие рутением толщиной $250 \div 300 \text{ нм}$ не наращивает полученные на предварительной стадии золочения поры. Поэтому контактирующая поверхность геркона на заключительной стадии формирования содержит дефекты покрытия. По полученным гистограммам (рис. 6) не сложно подсчитать общую площадь пор. Она может составить 10% и более от площади контакта. При этом предполагается, что незаращение пор при рутенировании происходит по причине коррозии железоникелевой подложки в сильноокислой среде электролита рутенирования при электрокристаллизации. Что касается пор в золотом покрытии, то их образование авторы [10, 15] связывают с влиянием подложки. При этом не учитываются особенности формы зародышей (это сферолиты) и влияние примесей. Напротив, в [9] показана доминантная роль этих факторов при образовании пор в начальном периоде электрокристаллизации меди на индифферентных подложках. Обнаруженные закономерности в строении электролитической меди в слоях, непосредственно прилежащих к индифферентным подложкам, свидетельствуют о том, что на начальных стадиях электрокристаллизации меди поры представляют собой микроскопические дефекты, которые образуются при срастании специфических образований сферолитов. Получение плотных беспористых слоев электроосажденной меди можно осуществить двумя путями: либо повышая количество зародышей кристаллизации за счет, например, увеличения плотности тока осаждения, либо путем очистки электролита от посторонних примесей, способных осаждаться на поверхность катода и затруднять плотное срастание сферолитов [9]. На доминантную роль загрязнений электролита указывает так же работа [6]. В ней показано, что на практике очень трудно избежать попадания в работающие электролиты различных механических загрязнений, вызывающих пористость и другие дефекты, например, питтинг, язвы и т.д. Однако механические загрязнения можно устранить почти полностью, применяя интенсивную фильтрацию, лучше всего непрерывную.

При последовательном снятии слоев покрытия в ряде случаев обнаруживается периодическое повышение и понижение пористости [7], видимо связанное с концентрациями примесей и (или) включений [3].

Таким образом, как следует из аналитического обзора литературы [1-10, 15], существует взаимосвязь «концентрация примесей и (или) включений – толщина – пористость». Однако эта взаимосвязь установлена только на качественном уровне, и поэтому актуально дальнейшее обобщение полученных экспериментальных данных с целью построения модели порообразования. Поэтому целью данной работы является вывод уравнений, определяющих взаимосвязь «концентрация примесей и (или) включений – толщина – пористость», на основе изучения влияния среды на пористость электролитических покрытий герконов.

1. Методика эксперимента

Автоматически производилась отбраковка герконов МКА-14103 и МКА- 07101 по электросопротивлению. Критерии отбора устанавливались для каждого из типов геркона согласно таблице 1. По результатам замеров рассчитывалась величина технологического выхода (или потерь) по Рст. Количество герконов в каждой партии было около 4 млн. шт. Микрочастицы в электролитах золочения и рутенирования контролировались по размерам и элементному составу методами оптической микроскопии и атомно-эмиссионной спектроскопии с периодичностью один раз в неделю в течение года.

Элементный состав и рельеф поверхности контакт-деталей изучались методами оже-электронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии соответственно.

2. Результаты и их обсуждение

Исследование элементного состава поверхности железо-никелевой подложки после нанесения подслоя золота толщиной 600-700 нм методом оже-электронной спектроскопии показали наличие на покрытии следов С, Fe, Ni, O, S (рис. 7, 8). Учитывая, что диаметр электронного зонда оже-спектрометра составляет приблизительно 20 мкм, а площадь пор колеблется от 5 до 30 мкм² (рис. 6), можно предположить, что наличие пиков Fe, Ni, O на электронных спектрах связано, в первую очередь, с пористостью и (или) примесями изучаемого участка поверхности пленки. Присутствие С на поверхности обусловлено загрязнением ее углеродными соединениями, а также с применением ПАВ при электрокристаллизации. После заварки герконов МКА-07101 оже-спектры обнаруживают наряду с Ru следы Ba, Ca, O, C, K, Cl, Fe, Ni. Столь широкий спектр загрязнений поверхности связан с процессом термического разложения стекла, происходящим при герметизации герконов, а также с пористостью гальванопокрытия и загрязнением технологических сред (вода, воздух, газы, электролиты).

Наиболее чистые современные материалы и технологические среды характеризуются уровнем микрозагрязнений по отдельным контролируемым примесям порядка нескольких десятков частей на миллиард (ppb), или 10⁻⁹ %, а суммарное содержание контролируемых примесей в них составляет от единиц до десятков и сотен частей на миллион (ppm), или 10⁻³ – 10⁻⁴ % [11]. Теоретическая оценка количества сферических частиц на литр жидкости показывает, что при уровне загрязнений в 10⁻⁴ % должно быть около 2×10¹⁵ частиц размером 0,01 мкм; 2×10¹² частиц размером 0,1 мкм; 2×10⁹ частиц размером 1 мкм; 2×10⁶ – размером 10 мкм и т.д. Экспериментальное определение количества микрочастиц в используемых кислотах и распределение по размерам хорошо согласуется с расчетом [11]. Плохая корреляция полученных результатов оптико-микроскопических исследований микрочастиц, содержащихся в электролитах золочения и рутенирования (табл. 3), с данными в [11], по-видимому, связана с несовершенством используемой методики.

В работе [11] использовались высокоточные лазерные счетчики микрочастиц [12], а в нашем случае в микроскопе изучались осадки после фильтрации электролитов материалом с размером пор 5 мкм. Поэтому при анализе механизмов загрязнения гальванопокрытия при электрокристаллизации предпочтение отдавалось более точным оценкам количеств микрочастиц и распределения их по размерам для жидкостей, сделанным в [11]. Данные распределения взвешенных частиц по размерам, характеризующиеся резким увеличением числа частиц субмикронных размеров по сравнению с частицами размером более 1 мкм, связано с гравитационными закономерностями и динамикой аэрозолей. Согласно [11] имеет место примерно квадратичная зависимость плотности микрочастиц (n) в слое от величины, обратной их размеру (d):

$$n = 1/d^2 \quad (2)$$

В технологии нанесения покрытия (по оценке вероятности стать источником дефектообразования) принято считать размер (диаметр) микрочастицы ($d_{кр.}$) не менее $0,1$ толщины пленки (t) т.е.:

$$d_{кр.} \geq 0,1t \quad (3)$$

Тогда с учетом (3) выражение (2) преобразуется к виду:

$$n \sim 1/t^2, \quad (4)$$

и для плотности поверхностных дефектов (D) можно записать следующую формулу [11]:

$$D = c/t^2, \quad (5)$$

где c – параметр, характеризующий условие осаждения пленки.

А теперь сравним формулы (1) и (5). Видно, что

$$D = N, \quad (6)$$

$$\text{если } \alpha = 2, \gamma = c \quad (7)$$

В случае выполнения условия $\alpha = 2$ можно утверждать, что уравнения (1) и (5) фактически определяют связь пористости с концентрацией микрочастиц в электролите и их распределением по размерам, т.к. $D \sim n$, с учетом (2) получим:

$$D = \beta/d^2, \quad (8)$$

где β – параметр, характеризующий условия осаждения. Тогда следует, что основной причиной образования пор в гальванопокрытиях являются включения, содержащиеся в электролите. Действительно, независимо от метода кристаллизации, взаимодействие растущего кристалла со средой, имеющей примеси или включения, подчиняется общим закономерностям.

Если в среде присутствует примесь, нарушающая при вхождении в состав кристалла его совершенство, растущие грани будут ее отталкивать силами частичного кристаллизационного давления, которое, как известно, достигает большой величины. Однако это отталкивание, сопряженное с преодолением препятствия, замедляет рост, требуя совершения дополнительной работы. Кроме того, с ростом кристалла процесс отталкивания осложняется возникновением на грани разности пересыщений, облегчающих вхождение примеси внутрь кристалла. Поэтому энергетически более выгодным путем продолжения роста может быть появление и развитие на кристалле таких граней, структура которых наиболее сходна со структурой частиц примеси, вследствие чего включение последних в состав их пирамиды роста наименее расстраивает его совершенство, протекая с наименьшим для него «ущербом». Кристалл как бы «уступает», приспособливается к условиям, меняет свою форму в соответствии с концентрацией примеси в среде [3].

Процесс электроосаждения металлов – кристаллизационный процесс, и поэтому возникновение микропористости определяется в основном структурными особенностями электроосажденных металлов, связанных с взаимодействием растущей пленки со средой, имеющей включения и примеси. Поэтому естественно, что для получения беспористого осадка малой толщины (а именно такие требования предъявляются к контактным покрытиям современных герконов) следует разработать технологические условия, при которых образуются плотные, мелкокристаллические, равномерные осадки. Чем больше размеры кристаллов, тем больше должны быть минимальные толщины покрытий, требуемые для получения беспористого осадка. При этом пористость покрытий зависит не только от размеров кристаллов, но и от плотности их упаковки [6, 7]. Следует также отметить, что под условиями осаждения понимается состав электролита, применяемый для электролиза, и режим электроосаждения: плотность тока, температура и применение нестационарного токового режима, ультразвуковых и магнитных полей, повышенных давлений. Значительную роль, как показано выше, играет загрязненность электролита, вызывающая пористость и другие дефекты. Данные об элементном составе микропримесей в электролите золочения и рутенирования, используемых для производства герконов, приведены в таблице 3.

Микрочастицы в электролитах могут быть как металлами, так и диэлектриками или полупроводниками, магнитными и (или) немагнитными материалами. Общим свойством используемых электролитов является наличие в них включений, состоящих из Fe, Ni, Mg, Ca, Si. При этом наличие Fe, Ni с большой долей вероятности связано с влиянием подложки, изготовленной из пермаллоя, а присутствие таких элементов как Fe, Mg, Ca, Si связано, в первую очередь, с используемой для разбавления электролита водой, а также окружающей его воздушной средой. Источником Fe, Ni может быть также коррозионное разрушение подложки в процессе золочения и рутенирования. Наряду с общими свойствами используемым электролитам присущи также и особые

свойства. Так, особенностью электролита золочения является наличие в нем включений, состоящих из Au, P, Na Cu, K. Электролит рутенирования имеет более узкий спектр включений. Это в основном Ru и реже Ru и Au.

Перечисленные особенности связаны с составом электролита. Поскольку элементный состав микрозагрязнений является одним из важных факторов, влияющих на пористость, то по-видимому следует ожидать существования взаимосвязи пористости с составом электролита.

Для доказательства выдвинутой гипотезы воспользуемся связью переходное сопротивление – пористость.

Переходное сопротивление возникает в зонах касания двух контактов, через которые проходит электрический ток, и определяется как сумма сопротивления собственно металла или покрытия и сопротивления поверхностной пленки [7, 13]. Переходное сопротивление контактной пары геркона зависит от многих факторов: удельной электрической проводимости, твердости, пластичности и коррозионной стойкости покрытия, усилия нажатия, площади и шероховатости фактической поверхности контакта и т.д. [7, 13]. Пористость покрытия, в свою очередь, увеличивает удельное электросопротивление, уменьшает фактическую площадь контактирования, способствует загрязнению поверхности контакта продуктами коррозионного разрушения подложки и термического разложения стекла при заварке, адсорбции паров воды и т. д. Поэтому они негативно сказываются на переходном сопротивлении. При этом по мере миниатюризации и приближения к субмикронным толщинам покрытий, отрицательная роль загрязнений возрастает. Почти любое вещество, не относящееся к основным рабочим компонентам данной среды, может рассматриваться как вредная примесь. По трем групповым параметрам – ионам, микрочастицам и поверхностно-активным веществам – сверхчистые технологические среды обладают неустойчивостью: концентрация этих загрязнений стремится превысить предельно допустимые концентрации (ПДК), причем превышение может произойти в непредсказуемый момент в течение нескольких минут [14]. Поскольку существует связь переходное сопротивление – пористость – микрочастицы, то неустойчивость технологической среды (например, электролита) необратимо приведет и к технологическим потерям по переходному сопротивлению. Согласно [11] выход годных герконов (Y) может быть выражен с помощью распределения Пуассона:

$$Y = e^{-DA}, \quad (9)$$

где D - плотность дефектов на поверхности контактного покрытия,

A - площадь области перекрытия контактов.

Это выражение может служить аналитическим критерием для оценки эффективности новых технологий. Например, предположить, что уровень производства герконов МКА-14103 (уровень дефектности $78 \cdot 10^{-6}$ деф/см² с выходом годных порядка 97,9 % по переходному сопротивлению) не достижим для предприятий, обладающих технологией с уровнем дефектности $78 \cdot 10^{-4}$ деф/см² (при этом выход годных 12 %). Вследствие термодинамической и кинетической неустойчивости электролитов концентрация микрочастиц в нем может возрасти с большой скоростью, что, в свою очередь, приведет к пропорциональному росту уровня дефектности и, соответственно, брака.

Зная выход годных (по величине $R_{ст}$) исходных герконов (Y_0), а также геометрию и толщины покрытий исходного и перспективного герконов, можно легко рассчитать по формулам (5)-(9) выход годных (по $R_{ст}$) перспективных герконов (Y_x):

$$Y_x = e^{\frac{A_x}{A_0} \left(\frac{t_0}{t_x}\right)^2 \ln Y_0} \quad (10)$$

где A_0, A_x - площади областей перекрытия и перспективного герконов;

t_0, t_x – толщины покрытий исходного и перспективного герконов.

Например, можно по экспериментально полученным данным о выходе годных (по $R_{ст}$) герконов МКА-14103 ($Y_{14эксп} = 0,979$, партия 4,5 млн.шт., табл. 1) вычислить выход годных (по $R_{ст}$) герконов МКА-07101 ($Y_{07теор}$), а затем сравнить его с экспериментально установленным значением выхода ($Y_{0,7эксп} = 0,827$, партия 0,5млн. шт., табл. 1). С учетом введенных обозначений формула (10) преобразуется к следующему виду:

$$Y_{0,7теор} = e^{\frac{A_{07}}{A_{14}} \left(\frac{t_{14}}{t_{07}}\right)^2 \ln Y_{14эксп}} \quad (11)$$

где A_{14} , A_{07} – усредненные значения площадей перекрытия соответственно герконов МКА-14103, МКА-07101; t_{14} , t_{07} – усредненные значения толщин рутениевых покрытий соответственно герконов МКА-14103, МКА-07101. После подстановки в (6) данных табл. 2 о площадях перекрытий и толщинах герконов получим:

$$Y_{0,7\text{теор}} = 0,863$$

Таким образом, технологические потери по $R_{\text{ст}}$ для геркона МКА-07101 составили согласно выполненным расчетам 13,7%, а по данным эксперимента (табл. 1) – 17,3%.

Хорошее согласие вычисленных и экспериментально полученных данных позволяет сделать вывод о справедливости предложенной модели и о возможности ее использования для оценки эффективности новых технологий, а также анализа причин брака.

Таким образом, одной из основных причин возникновения поверхностных дефектов покрытия, приводящих к росту электросопротивления контакта, являются дисперсные (взвешенные в растворе электролита) микрочастицы. Причем концентрация поверхностных дефектов напрямую зависит от соотношения толщины покрытия, диаметра частиц и их распределения по размерам. С уменьшением толщины покрытия все более мелкие частицы становятся критическими для структурной целостности пленки (рис. 9), вследствие чего происходит рост плотности поверхностных дефектов, адсорбирующей способности поверхности и, соответственно, электросопротивления контакта.

Проведенные расчеты показывают, что не изменяя показатель дефектности технологического процесса осаждения рутениевого покрытия герконов МКА-07101 (по сравнению с герконами МКА-14103), невозможно рассчитывать на эффективное производство этих (МКА-07101) герконов и тем более на производство новых, с более тонкими покрытиями герконов.

Аналитический критерий равенства по эффективности технологий можно легко получить из формул (3), (4):

$$D_x = D_c \frac{A_o}{A_x} \quad (12)$$

Из анализа выражения (7) следует, что для достижения при производстве герконов МКА-07101 уровня эффективности технологии изготовления герконов МКА-14103 необходимо понизить уровень дефектности (D_{14}) в 7 раз ($A_{14}/A_{07} = 2,15$). Одним из путей понижения дефектности является повышение степени фильтрации раствора электролита рутенирования. Другие направления также связаны с уменьшением содержания микрозагрязнений в технологических средах (жидких и газообразных) и в воздухе технологических помещений. Очевидно, необходимо также принимать меры по повышению качества подготовки подложки (травление нарушенного слоя и электрополировка проволоки перед плющением) и по уменьшению вероятности образования паразитных покрытий при заварке (например, путем перехода от стекла с высоким содержанием окисла калия к стеклу с пониженным его содержанием).

Однако перечисленные меры наверняка окажутся неэффективными без обеспечения постоянного автоматического контроля за уровнем загрязнений технологических сред и воздуха, так как чистая технологическая среда является термодинамически и кинетически неустойчивой системой: концентрация загрязнений стремится превысить ПДК, причем превышение может произойти в непредсказуемый момент в течение нескольких минут. Обратная релаксация к норме ПДК термодинамически невыгодна, и поэтому осуществляется за более длительный срок путем принятия мер по выявлению ликвидации источника за более длительный срок путем принятия мер по выявлению и ликвидации источника загрязнений или при значительном увеличении скорости потока омывающей воды и воздуха. Отсюда следует вывод: в критических точках потребления сверхчистых сред для производства герконов требуется оперативная и непрерывная информация о соответствии среды нормам ПДК на ионы, поверхностно-активные вещества и главное – на микрочастицы.

Применяемые при анализе причин отказа герконов сложные физико-химические методы исследования поверхности и приповерхностных областей металлических структур (электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ, оптическая, электронная и атомно-силовая микроскопия, оже-электронная спектроскопия, металлография) подтверждают наличие корреляции между качеством исходных сред, уровнем загрязнений контактных пружин (их дефектностью) и выходом годных герконов.

Как было указано выше, для доказательства выдвинутой гипотезы (что основной причиной образования пор в гальванопокрытиях являются включения, содержащиеся в электролитах), необходимо показать, что $D \sim N$, т.е. доказать выполнение следующего равенства:

$$\alpha = 2,$$

т.к. $N = At^{-\alpha}$ (см. формулу (1))

Формулу для расчета α несложно получить из выражения (5), если предположить, что $D \sim At^{-\alpha}$

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{A_{07} \cdot \ln Y_{14эксп}}{A_{14} \cdot \ln Y_{07эксп}}\right)}{\ln\left(\frac{t_{07}}{t_{14}}\right)} \quad (13)$$

После подстановки в (13) данных из таблиц 1, 2 получим:

$$\alpha = 2,19.$$

Таким образом, т.к. $\alpha \approx 2$, то $D \sim N$ и, соответственно, выдвинутая гипотеза об определяющей роли микрочастиц в образовании пор в первом приближении подтверждается.

Полученный результат коррелируется с данными работ [10, 11, 15] по двум признакам. Во-первых, содержание микрочастиц в литре электролита размером 1 мкм равно 2×10^9 (при уровне загрязнения 10^{-4} %) [11]. Соответственно, поверхностная плотность этих микрочастиц составит приблизительно 10^4 см^{-2} . Гистограмма распределения пор в пленке золота в зависимости от площади их поверхности, построенная для режима постоянного электролиза, свидетельствует о совпадении порядка величин концентрации пор и микрочастиц (10^4 см^{-2}). Во-вторых, несложно показать, что распределение пор от площади их поверхности (рис. 6) в первом приближении соответствует распределению микрочастиц по размерам (формула (2)).

На основании проведенных исследований можно предположить, что одновременно действуют несколько механизмов образования пор под действием микрочастиц. При осаждении золота или рутения на участке основы, где находятся адсорбированные микрочастицы, наблюдаются нарушения в механизме ростовой коалесценции зародышей. Плотному смыканию зародышей (это сферолиты) мешают также различного рода загрязнения, находящиеся в электролите во взвешенном состоянии. В какой-то момент некоторые из адсорбированных и (или) зажатых между кристаллами микрочастиц могут быть удалены под давлением выделяющихся продуктов реакции. Кроме этого, при кристаллизации может происходить вхождение загрязнений (микрочастиц), имеющих размер, по крайней мере, 0,1 от диаметра кристалла, в его состав, при этом в кристалле возникают микродефекты и напряжения, способствующие образованию пор канальчатого типа.

Литература

1. Карабанов С.М., Баскаков И.А., Сажин Б.Н., Майзельс Р.М. Герконы – современный взгляд на перспективы развития направления. *Электронная промышленность*. № 4, 2003, С. 18–23.
2. Карабанов С.М., Быков А.Н. Опыт использования рутениевого гальванопокрытия в производстве герконов. *Электронная промышленность*. №4, 2003, С. 37–42.
3. Процессы реального кристаллообразования. Коллектив авторов. – М.: Наука, 1977, С. 235.
4. Коломыц Э.Г., Шефталъ Н.Н. Эволюция конечных форм роста кристаллов в зависимости от вхождения среды в их состав. – *Acta phys. Acad. Sci... Hungar*, 1973, 33, № 3–4, С.335–351.
5. Поветкин В.В., Ковенский И.М.. Структура электролитических покрытий. – М.: Металлургия, 1989, С.136.
6. Гинберг А.М. Повышение антикоррозионных свойств металлических покрытий. – М.: Металлургия, 1984, С.168.
7. Груев И.Д., Матвеев Н.И., Сергеева Н.Г. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры. – М.: Радио и связь, 1988, С.304.
8. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами, - М.: Химия, 1979, С.352.
9. Мамонтов Е.А., Кубатова Л.А. Воленко А.П. Образование пор в начальный период электрокристаллизации меди на индифферентных подложках. – *Защита металлов*, 1983, т. 19, № 6, С. 971–974.
10. Гололобов Г.П., Арефьев А.С., Трегулов В.Р., Уточкин И.Г., Киреева О.В. Исследование поверхности магнитоуправляемых контактов методом атомно-силовой микроскопии. Рязань, 2003, Вестник РГРТА, Вып. 13, С. 66-69.

11. Дьяков Ю.Н., Лукичев А.В., Тимофеев Б.В. Современные требования к технологическим средам и химикатам, используемым для микроэлектроники. – Электронная промышленность. 1986, № 7, С. 3-10.

12. Банников В.С., Безручко С.М., Кузьмин С.В., Степанищев О.В. Приборы контроля содержания частиц в жидкостях, применяемых в производстве ИС. – Электронная промышленность. 1986, №7, С. 46–50.

13. Хольм Р. Электрические контакты. – М.: Иностранная литература, 1961, С. 464.

14. Абраменко Ю.М., Банников В.С., Безручко С.М., Бенинг Г.П., Борисов Б.С., Кузьмин С.В. Требования к анализу и контролю технологических сред при производстве ИЭТ. – Электронная промышленность. 1986, № 7, С. 35–41.

15. Арефьев А.С., Гололобов Г.П., Трегулов В.Р. Исследование структуры покрытия и морфологии контактирующей поверхности миниатюрных герконов методом атомно-силовой микроскопии. Тезисы докладов первой международной конференции «Магнитоуправляемые контакты (герконы) и изделия на их основе», Рязань, 11-14 октября 2005 г., С. 43-44.

Фактический выход годных герконов

Таблица 1

Тип изделия	План. выход %	Факт. выход %	Основные виды технологических потерь, %						
			AW сраб	Rпер	Упроб	Кв	Бр.зав	Σбр.зав	треск
МКА-14103	77,0	77,0	5,42	2,1	0,05	0,2	3,1	10,13	0,6
МКА-07101	47	33,2	36,5	17,3	0,4	4,6	0,4	2,54	0,2

Примечание: Aw (А) – магнитодвижущая сила срабатывания

Rпер. (Ом) – переходное сопротивление

Упр. (В) – напряжение пробоя

Кв – коэффициент возврата

бр. зав. - брак заварки

Σбр.зав. – суммарный брак заварки

треск – треск стеклобаллона

Таблица 2

Тип изделия	Au-покрытие		Ru-покрытие		Перекрытие			
	толщина, мкм	ср.толщина, мкм	толщина, мкм	ср.толщина, мкм	длина, мм	длина, мм	ширина, мм	ширина, мм
МКА-14103	гр.А: 0,4-0,8 гр.В: 1-1,5	0,95	гр.А: 0,35-1 гр.В: 0,35-1	0,675	0,3-0,5	0,4	0,68	0,272
МКА-07101	0,5-1	0,75	0,1-0,25	0,175	0,2-0,35	0,275	0,46	0,1265

Примечание: $A_{14}/A_{07} = 2,15$, $t_{14}/t_{07} = 3,857$, $D_{14}/D_{07} = (t_{07}/t_{14})^2 = 1/14,877$, где:

A_{14} , A_{07} и t_{14} , t_{07} – площади перекрытия и толщины рутениевого покрытия соответственно герконов МКА-14103 и МКА-07101;

D_{14} , D_{07} – плотности дефектов на поверхности контактных покрытий герконов МКА-14103 и МКА-07101.

Результаты микроскопических и атомно-эмиссионных исследований электролитов на содержание в них посторонних частиц

Таблица 3

электролит золочения			электролит рутенирования		
кол-во частиц (шт./л)	размер частиц (мм)	элементный состав	кол-во частиц (шт./л)	размер частиц (мм)	элементный состав
20- множество	0,01-0,36	Au, Si, P, Na,	20- множество	0,02-2,5	Ru, Si, Na, Ni,

		Fe, Ni, Ca, Mg, K, Cu			Fe, Ca, Mg
--	--	--------------------------	--	--	------------

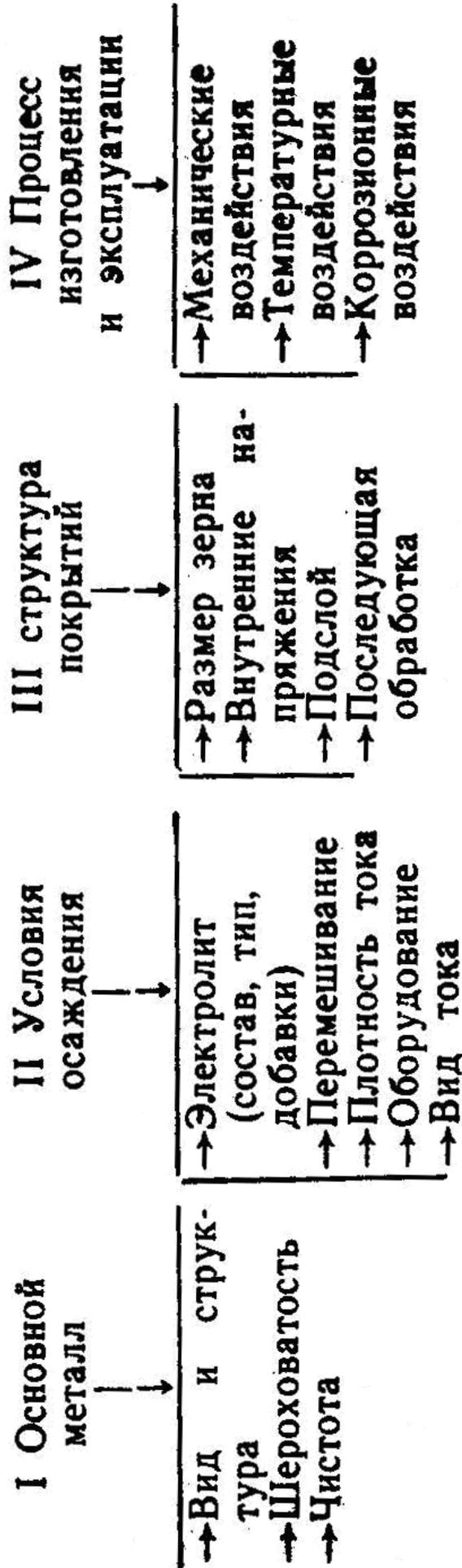


Рис. 1. Факторы, влияющие на пористость

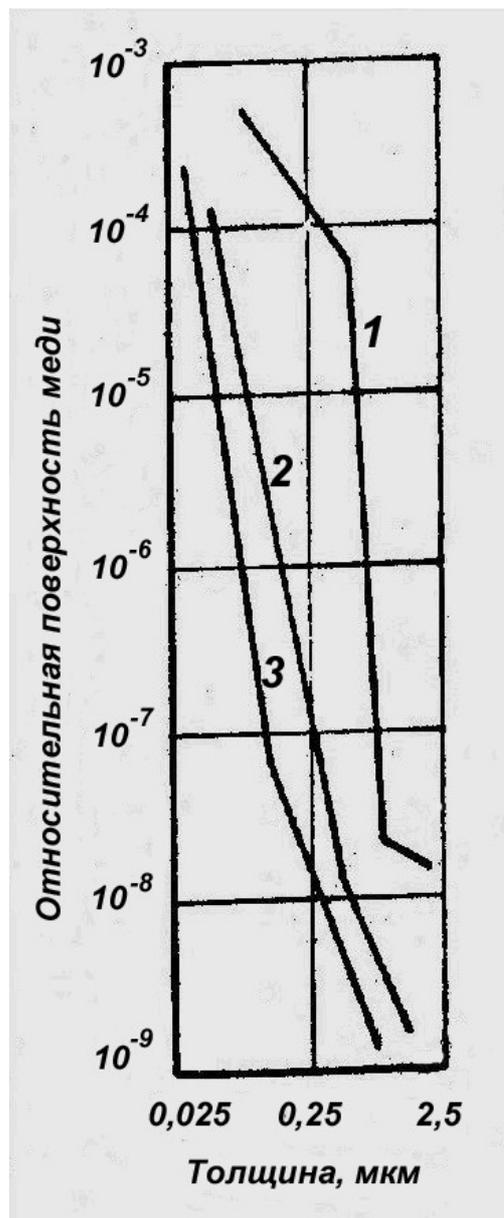


Рис. 2. Кривые «толщина-пористость» для золотых покрытий:

1 – фосфатно-цитратный электролит без добавок, 8 г/л золота, 60 °С, 1 мА/см², рН = 5.4; 2 – фосфатно-цитратный электролит ударного золочения, 2 г/л золота, 50 °С, 3 мА/см², рН = 4.3, τ = 90 с + золочение по 1; 3 – электролит с добавкой кобальта в виде хелатного комплекса, 30 °С, 2 мА/см², рН = 4.5.

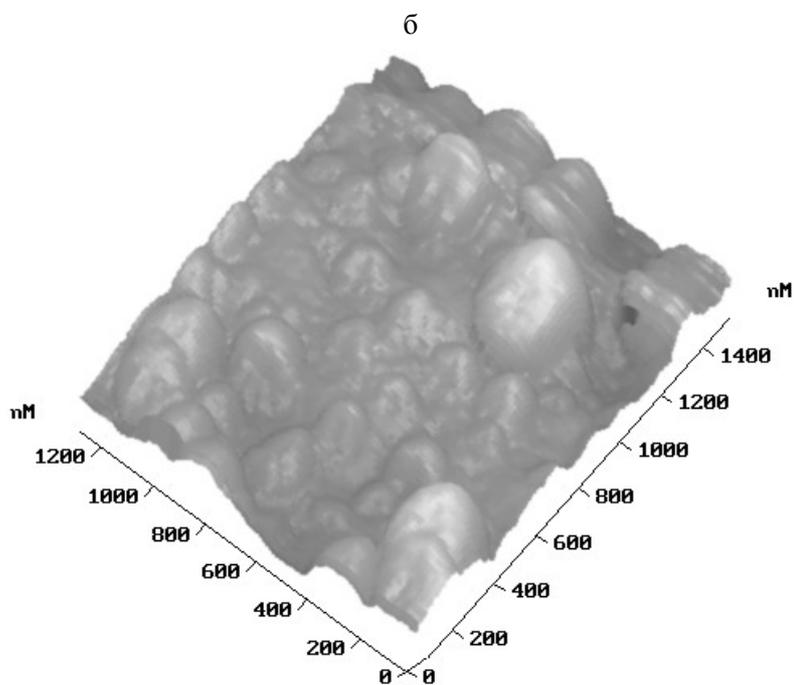
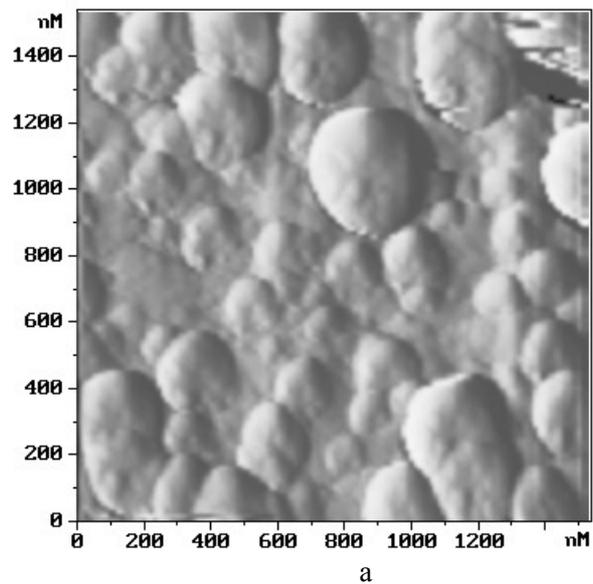


Рис. 3. АСМ-изображение участка поверхности контакт-детали на стадии предварительного золочения. Образование трехмерных изолированных зародышей на начальном этапе электрокристаллизации золота на железоникелевую подложку: а – вид сверху; б – трехмерное изображение.

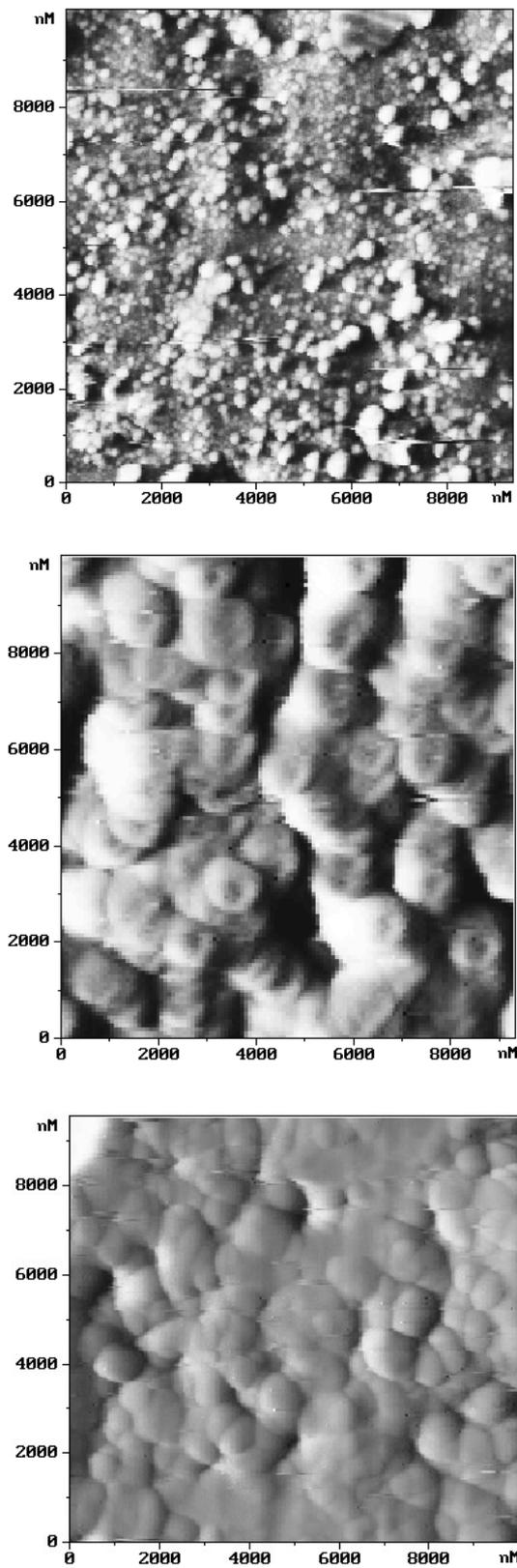


Рис. 4. Изменение характера островковой структуры электрохимически осажденного золота в процессе предварительного золочения контактирующей поверхности: а – время осаждения 15 с; б – время осаждения 25 с; в – время осаждения 40 с (материал подложки – пермаллой).

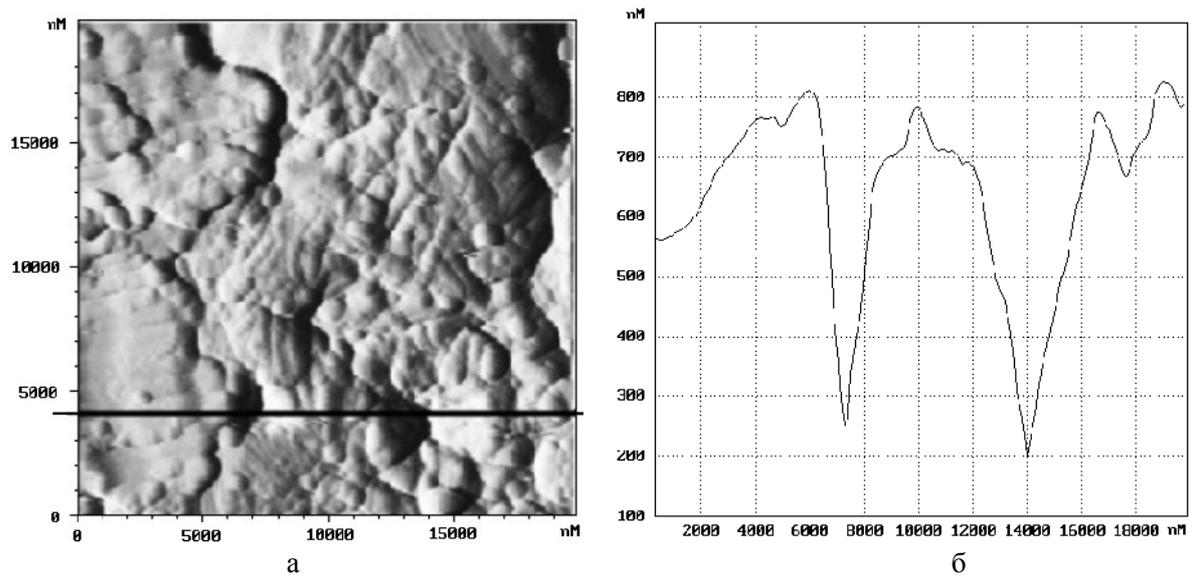


Рис. 5а. АСМ-изображение участка поверхности гальванопокрытия золотом имеющего дефекты в виде пор: а – вид сверху; б – профиль сечения по выделенной линии (режим постоянного электролиза).

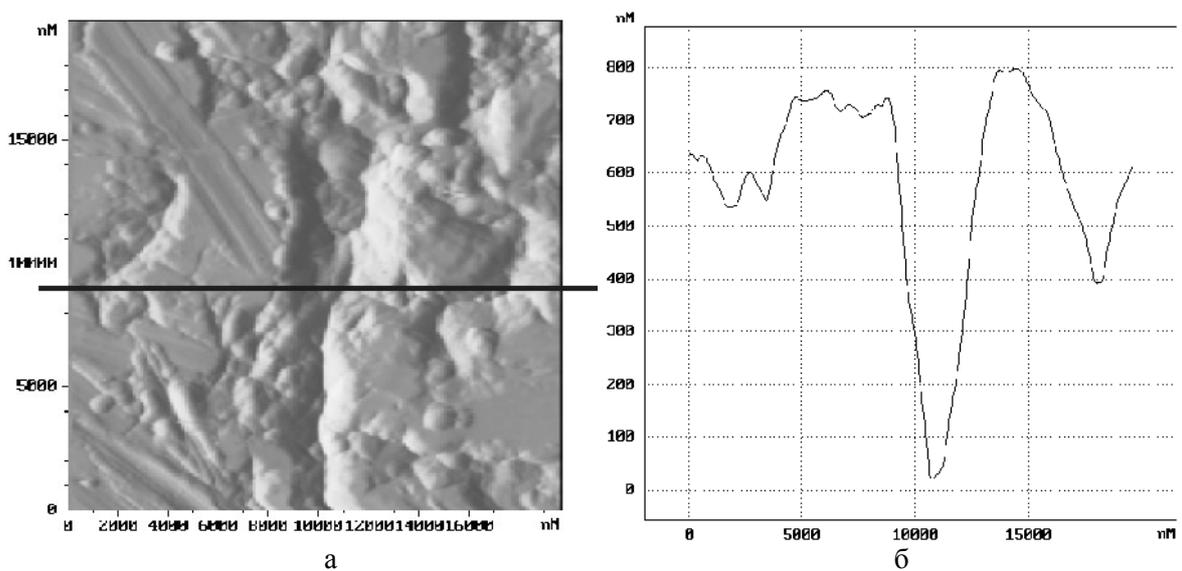


Рис. 5б. АСМ-изображение участка поверхности гальванопокрытия золотом, имеющего дефект в виде протяженного непокрытого участка: а – вид сверху; б – профиль сечения по выделенной линии (режим постоянного электролиза).

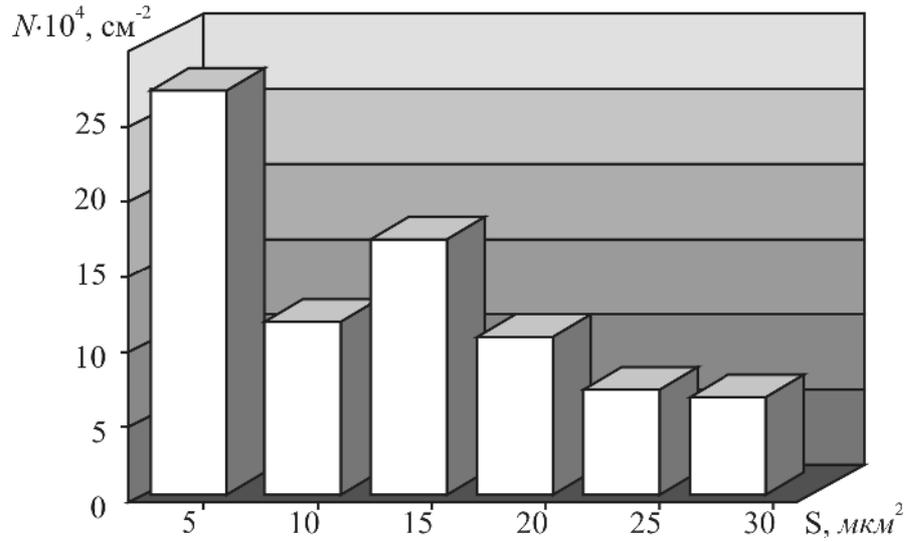


Рис. 6а. Распределение плотности пор слоя золота в зависимости от площади их поверхности (режим постоянного электролиза).

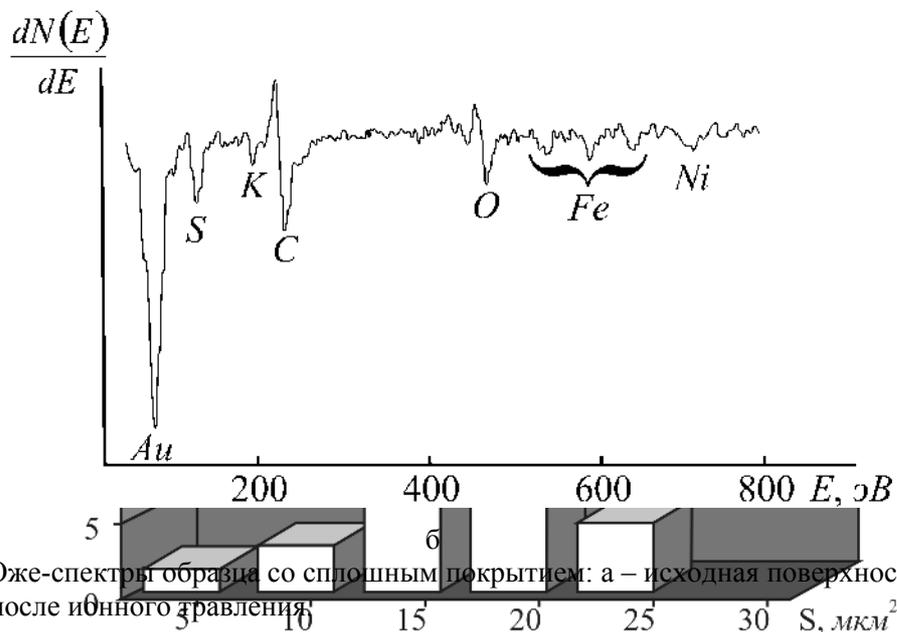
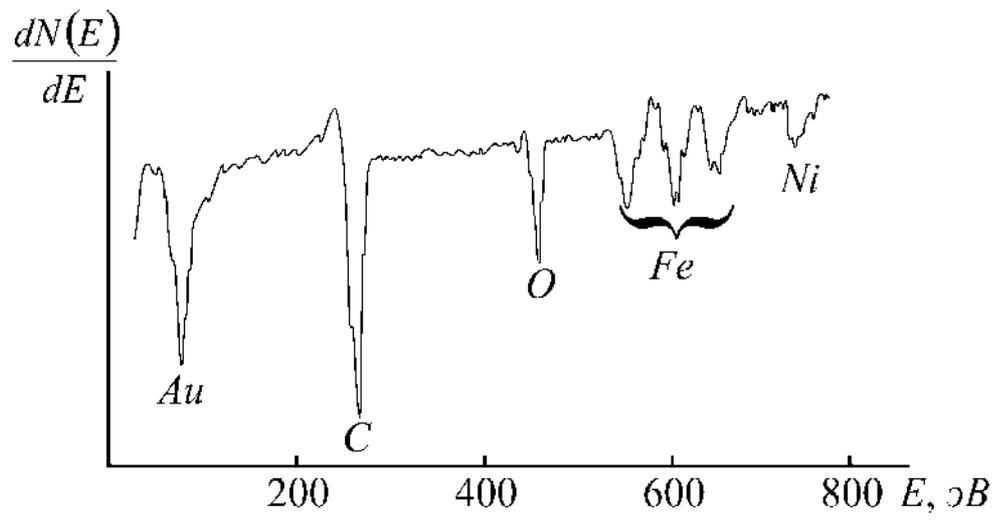
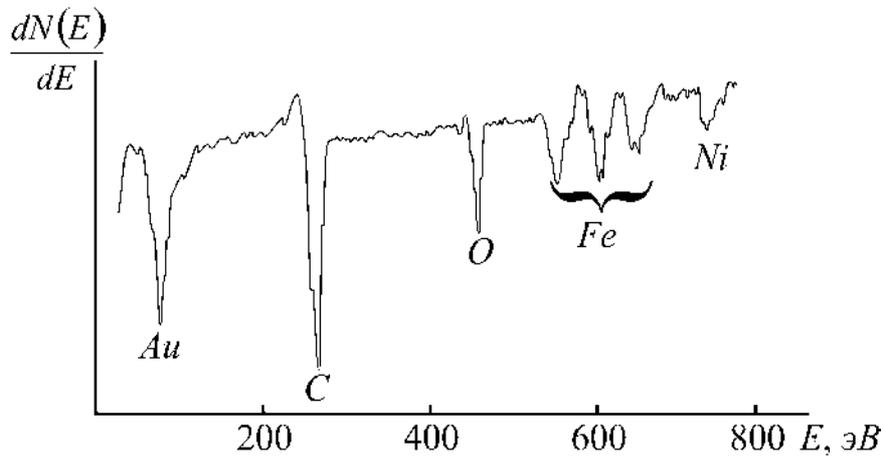


Рис. 7. Оже-спектры образца со сплошным покрытием: а – исходная поверхность; б – поверхность после ионного травления.

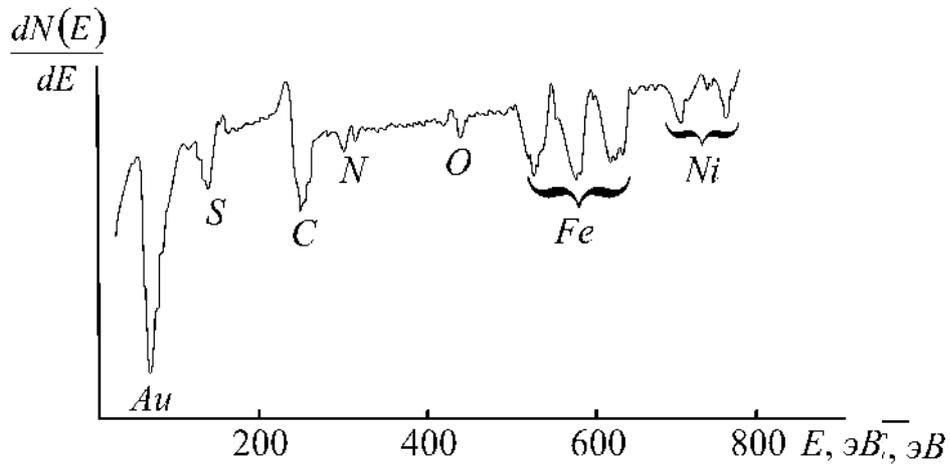
Рис. 6б. Распределение плотности пор слоя золота в зависимости от площади их поверхности (режим импульсного электролиза).



a



а



б

Рис. 8. Оже-спектры пористого образца: а – исходная поверхность; б – поверхность после ионного травления.

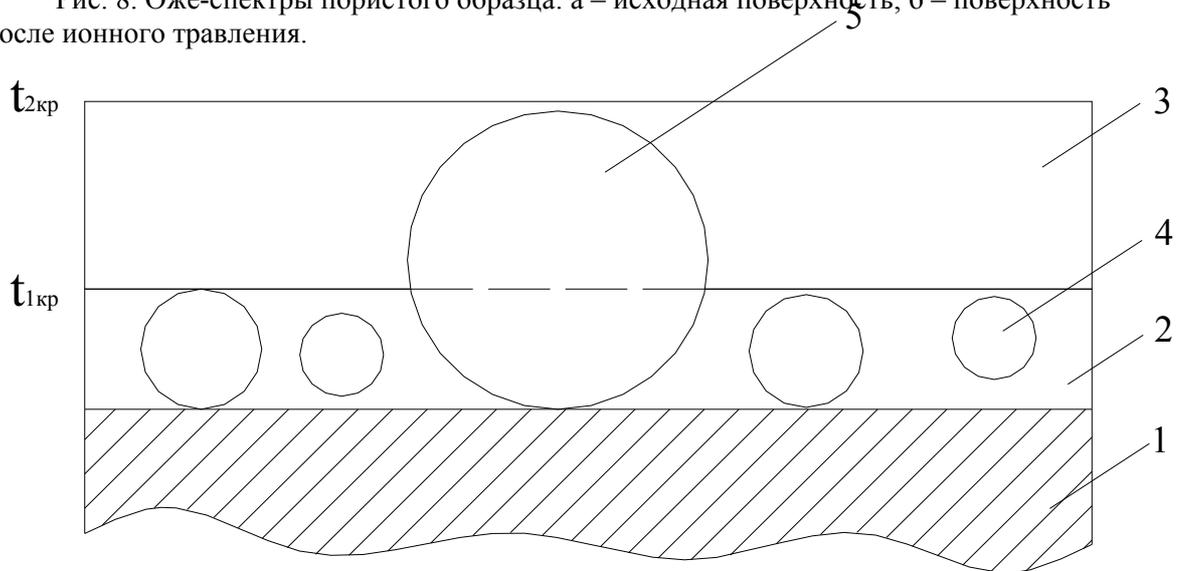


Рис. 9. 1 – подложка, 2, 3 – покрытия толщиной $t_{1кр}$, $t_{2кр}$ соответственно, 4, 5 – мелкие и крупные микрочастицы.