

КАЧЕСТВО

Влияние анодного материала на качество нанесения гальванических медных покрытий



Текст: Светлана Шкундина



При нанесении гальванических медных покрытий, в частности, на поверхность печатных плат, особое значение имеют тип и качество анодного материала.

Аноды служат, в первую очередь, для подвода тока в электролит и равномерного распределения его по покрываемой поверхности. Менее важно второе назначение растворимых анодов – возмещать убыль металла в электролите взамен выделенного при покрытии изделий. И, наконец, приходится считаться с побочным действием анодов – загрязнением ванны шламом и посторонними примесями.

Шлам представляет собой выкрошившиеся кристаллики металла, окислы, межкристаллические включения и пр. Этот шлам легко взмучивается в ванне, осаждается на покрываемую поверхность, ухудшая внешний вид и качество покрытия. Чтобы шлам не попадал в ванну, на аноды надевают анодные мешки с завязками, удерживающими их от сползания. Мешки шьют из хлориновой ткани хлориновыми нитками, вытянутыми из самой ткани. Верхний край мешка должен быть на 50-70 мм выше зеркала электролита, чтобы шлам не мог выплеснуться в ванну. На каждый анод лучше надевать по два мешка один на другой (для гарантии непрорыва). Перед употреблением мешки необходимо выдержать в 5 % серной кислоте, промыть водопроводной водой, затем – деионизованной; их необходимо периодически снимать с анодов, стирать и перед повторным применением внимательно проверять на целостность. Медные аноды для классических процессов кислого меднения должны содержать не менее 0,02 % фосфора. Аноды, не содержащие фосфор, негативно влияют на процесс металлизации, а также растворяются с образованием шлама. Производители предлагают медные аноды с широким диапазоном содержания фосфора от 0,03 до 0,16 %. Неравномерное распределение фосфора в объеме анода ухудшает процесс металлизации, как и неправильно выбранное его содержание.

Для электролитов меднения, применяемых при изготовлении печатных плат, используются меднофосфористые аноды марки АМФ (ГОСТ 767-70), содержащие от 0,02 до 0,1 % фосфора, растворяющиеся равномерно без образования шлама. При более высоком содержании фосфора (0,13 %) на аноде образуется пассивная пленка, что сопровождается значительным увеличением переходного сопротивления на границе медь-электролит вплоть до прекращения процесса при $i_a = 2,5 \text{ А/дм}^2$. При малом его содержании (менее 0,02 %) аноды начинают шламиться, т. е. образующиеся при растворении одновалентные ионы меди не связываются фосфором, и в результате реакции $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Cu}^{2+}$ частицы металлической меди образуют шламы.

Перед завешиванием в ванну новые медные аноды необходимо подтравить в растворе персульфата аммония (200-250 г/л + 5-7 г/л серной кислоты) или в растворе азотной кислоты, разбавленной 1:3 с водой, чтобы убрать верхний окисный слой.

Если аноды АМФ горячекатаные, то поверхностный слой вследствие выгорания фосфора обеднен им, поэтому такие аноды рекомендуется выдержать в растворе персульфата аммония 20-30 минут для растворения наружного слоя толщиной 40-50 мкм.

Анодный выход по току с увеличением анодной плотности тока снижается за счет пассивирования анода, затрудняющего его растворение. Простейшим и самым распространенным способом улучшения растворимости анодов считается способ снижения плотности анодного тока путем завешивания в ванну анодов с большей площадью, чем покрываемая поверхность. Для стабилизации анодного процесса, предотвращения пассивации анодов, улучшения их растворимости желательнее иметь анодную поверхность, в 2-3 раза превосходящую катодную и не изменяющуюся при эксплуатации ванн.

Длина анода должна быть подобрана таким образом, чтобы нижний край печатной платы находился на уровне (и даже несколько ниже) нижней кромки анодов, иначе появляется значительная концентрация тока на нижних краях платы, и медь начинает «гореть». Расстояние между анодом и платой должно быть не менее 20 см. Зазор между анодами на одной штанге не должен превышать половины расстояния между анодами и покрываемой площадью для обеспечения равномерности осаждаемого медного слоя на заготовки печатных плат. Для наращивания 25 мкм меди на 1 дм² поверхности печатной платы с двух сторон необходимо израсходовать 4,47 г медного анода.

В настоящее время в качестве анодного материала при электрохимическом меднении традиционно используют медные пластины или бруски, что не всегда позволяет сохранять постоянство анодной поверхности.

Важнейшим фактором при проведении гальванического осаждения металла является необходимость поддерживать определенное соотношение анодной и катодной поверхностей. Это соотношение должно сохраняться постоянным, поскольку его изменение вызывает ряд проблем, таких как:

- избыточное шламообразование;
- повышение эксплуатационных расходов;
- неравномерное осаждение.

По мере растворения поверхность плоского анода значительно уменьшается, что создает определенную трудность в сохранении постоянной площади поверхности анода.



1
Медные шаровые аноды

При применении брусков в корзинах картина меняется в лучшую сторону. Но здесь возникает проблема «зависания» брусков в корзине. Зависшие бруски могут перекрывать друг друга с образованием пустот, что также приводит к неравномерному осаждению металла.

Шаровые аноды не подвержены процессу «зависания» рис 1. Они непрерывно оседают на дно корзины, не мешая друг другу рис 2. Поэтому анодная поверхность остается постоянной, и соблюдается соотношение анодной и катодной поверхностей.

В качестве материала для изготовления анодных корзин при гальваническом меднении рекомендуется использовать титан рис 3. На титане в присутствии ничтожных следов кислорода или иных окислителей образуется тонкая непроводящая окисная пленка. Такая пленка разрушается только в присутствии ионов фтора. При пользовании титановыми корзинами необходимо, чтобы корзина была всегда наполнена анодным материалом выше верхнего края покрываемой площади. Титановая корзина может находиться без тока в неработающей ванне.

Медные шаровые аноды по сравнению с традиционными (в виде полос) позволяют вести процесс нанесения покрытий при постоянных технологических режимах на высоких плотностях тока с практически полным использованием меди. При этом получают беспористые мелкокристаллические покрытия.

Применение плоских анодов и брусков в корзинах требует периодического контроля их состояния. Каждый анод нужно проверить для определения степени его растворения и необходимости замены. Также должна быть проверена каждая анодная корзина с брусками, что включает развязывание и последующее завязывание анодных мешков, встряхивание корзины для оседания брусков в корзине и освобождения места для введения дополнительного анодного материала. Если брусок встал поперек корзины, то приходится выгружать всю корзину и заполнять ее заново.

Ручное обслуживание мешков и корзин сокращает срок службы оборудования: мешки рвутся, корзины ломаются, повреждаются электрические контакты. В то же время равномерное оседание, характерное для шаров,



2
Титановая корзина с медными шариками

означает, что регулярное добавление анодного материала может производиться без остановки процесса электроосаждения.

Для поддержания постоянной анодной поверхности необходимо часто менять вырабатывающиеся плоские аноды. Во многих случаях не происходит и 50 % растворения таких анодов. Использование шаровых анодов устраняет данную проблему, т. к. шары растворяются полностью, обеспечивая экономичность процесса.

Для правильного протекания процесса гальванического осаждения меди в ванне должно быть определенное количество анодов. Рассмотрим, как меняется количество анодного материала различной конфигурации при одной и той же эффективной анодной поверхности.

За эффективную анодную поверхность – 186 дм² (в данном случае) принята поверхность, обращенная к катоду (на практике в процессе электроосаждения участвует также как минимум 30 % поверхности анода, обращенной к стенке ванны). Данная анодная поверхность используется в гальванических ваннах с окном завеса заготовок печатных плат размером 1 x 1 м.

Важнейшим фактором при проведении гальванического осаждения металла является необходимость поддерживать определенное соотношение анодной и катодной поверхностей. Это соотношение должно сохраняться постоянным, поскольку его изменение вызывает ряд проблем

- Плоские аноды. Используются два ряда анодов по 16 штук в каждом, то есть 32 анода размером 0,508 x 0,762 x 7,62 дм. Эффективная анодная поверхность при этом составила 175 дм², общий вес анодов ~ 768 кг.
- Брусочки. Используются два ряда корзин по 8 корзин в каждом (всего 16 корзин). Размер корзины 7,6 x 1,53 x 0,77 дм. Эффективная анодная поверхность при этом составила 180,6 дм², вес меди в одной корзине – 50,5 кг. Общий вес анодов 808 кг.
- Шаровые аноды. Используются такие же корзины, но более узкие (0,38 дм), вес меди в одной корзине составляет 26 кг, а в 16 – 456 кг. Эффективная анодная поверхность – 180,6 дм².

Как показывают расчеты, использование шаровых анодов позволяет значительно снизить количество анодного материала при той же эффективной анодной поверхности. Необходимо отметить, что расчеты не учитывают увеличение площади поверхности в корзинах за счет использования шаров. Для наращивания 25 мкм меди на 1 дм² поверхности печатной платы с двух сторон необходимо израсходовать 4,47 г медного анода.



3
Титановая корзина

Для нормальной стабильной работы электролита меднения и получения качественного медного покрытия очень важно следить за состоянием анодов. А для уменьшения трудоемкости, повышения рентабельности производства, снижения капитальных затрат рекомендуется использовать титановые корзины с медными шариками вместо плоских анодов и брусков. В настоящее время шаровые аноды широко используются на многих крупных предприятиях, постепенно вытесняя традиционные анодные материалы. ▢

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочное руководство по гальванотехнике. Ч. 1. Перев. с нем. Москва: Металлургия, 1972.
2. Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности». № 4' 1993.
3. А. Медведев. Технология производства печатных плат. Москва: Техносфера, 2005.
4. Краткий справочник гальванотехника. Ямпольский А. М., Ильин В. А., Л. «Машиностроение», 1972 г.
5. С. С. Виноградов. Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование. /Под редакцией проф. В. Н. Кудрявцева. - Изд. 2-е, перераб. и доп.; «Глобус». М., 2005.
6. В. А. Ильин. Химические и электрохимические процессы в производстве печатных плат. Выпуск 2. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Москва, 1994.
7. Технологии в производстве электроники. Часть II. Справочник по производству печатных плат / Под редакцией П. Семенова. М.: ООО «Группа ИДТ», 2007.
8. Технологии в электронной промышленности. № 3' 2006.