

ТЕХПОДДЕРЖКА

ПАРАМЕТРЫ УПРАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Текст: Аркадий Медведев
Аркадий Сержантов
Екатерина Шкундина



Техническая революция заставляет искать новые подходы к организации производства, в частности, к цифровизации производства печатных плат и химических процессов. Эти процессы с трудом поддаются цифровизации из-за большого количества факторов управления, их разнообразия и тесной взаимозависимости. Тем не менее, более 70 % процессов в производстве печатных плат – химические. Поэтому разговор об их цифровизации актуален, и в статье мы обсудим, в первую очередь, те параметры, которыми нужно управлять, чтобы прийти к цифровизации электрохимических процессов.

Т 1

Скорость осаждения наиболее распространенных металлов, выраженная в граммах

| МЕТАЛЛ | МАССА (Г) ЗА ОДИН АМПЕР/Ч | АМПЕР/Ч |
|--------|---------------------------|---------|
| Медь | 1,186 | 1,88 |
| Олово | 2,214 | 0,82 |
| Свинец | 3,865 | 0,73 |
| Никель | 1,095 | 2,00 |
| Золото | 7,348 | 0,65 |

Внешние и внутренние параметры управления

При рассмотрении процессов управления мы руководствуемся сложившейся практикой управления гальваническими процессами. Они делятся на внутренние и внешние. Внутренние – те, что являются основой управления самим процессом, например, состав ванны, плотность тока, время осаждения, температура, активация приэлектродных пространств. Внешние параметры, такие как пластичность, сплошность осадков и др., по существу являются лишь признаками правильности процессов, заставляющих реагировать на те или другие свойства электрохимических осадков.

Базовые основы электрохимических процессов осаждения металлов

Плотность тока. Электрохимическое (гальваническое) покрытие является результатом восстановления металла электрическим током из электролита, содержащего ионы этого металла. Масса гальванического осадка зависит от тока и времени и выражается законом Фарадея:

$$M = ItA / nF, \text{ где:}$$

M – масса металла, г

I – ток, А

t – время, с

A – атомный вес металла

n – число электронов, задействованных в восстановлении ионов металла

F – постоянная Фарадея (96 485 г/моль).

Осаждение происходит на катоде (отрицательном электроде). Соответственно, толщина осаждения определяется временем и током, направленным к поверхности, на которой происходит осаждение металла. А используя приведенную формулу, можно легко рассчитать массу осажденного металла, распределенную по осаждаемой поверхности. Массу можно пересчитать в толщину покрытия на известной площади. Исходя из закона Фарадея, рассчитывается скорость осаждения наиболее распространенных металлов (**Т 1**).

По этим расчетам для осаждения осадка меди толщиной 25 мкм потребуется 1,88 А на дм² в течение 1 часа

Т 2

Электрохимические эквиваленты и выход по току при плотности тока 2 А/дм² ²

| МЕТАЛЛ | ЭЛЕКТРОЛИТ | ЭЛЕКТРО-ХИМИЧЕСКИЙ ЭКВИВАЛЕНТ, E _e | ВЫХОД ПО ТОКУ, % |
|---------|------------------------|---|------------------|
| Никель | Кислый | 1,95 | 95 |
| Медь | Кислый, серноокислый | 1,186 | 100 |
| Золото | Цианистый | 7,357 | 65 |
| Золото | Железо-синеродистый | 2,452 | 99 |
| Олово | Станатный | | 80 |
| Олово | Сульфатный | | 95 |
| Серебро | Роданисто-синеродистый | | 98 |

² Ю. Перелыгин, «Зависимость катодного выхода по току металла при электролизе». Альманах современной науки и образования, № 6 (73) 2013.

(60 мин). Однако при электролизе во многих случаях вещества выделяется меньше, чем должно получиться согласно законам Фарадея. Это объясняется тем, что наряду с основными электродными процессами окисления или восстановления при техническом электролизе практически всегда протекают побочные или параллельные реакции – вместе с металлом на катоде осаждаются и водород, как результат гидролиза воды. Это явление у химиков называется «выход по току», который никогда не бывает ровно 100 %. Кроме плотности тока, а лучше сказать – напряжения на электродах, выход по току зависит от электрохимического потенциала осаждаемого металла и состава электролита. В **Т 2** для примера показана эта зависимость.

Технологам известно, что чем меньше плотность тока, тем лучше рассеивающая способность. Но это соотношение не беспредельно, осаждение начинается при определенных значениях тока, которые обеспечивают определенные условия осаждения, связанные с электрохимическим потенциалом осаждаемого металла. Уменьшение плотности тока требуется для улучшения рассеивающей способности электролита и предотвращения подгара меди. В технологиях печатных плат с глубокими отверстиями практикой установилась плотность тока 2 А/дм².

Общие вопросы медного гальванопокрытия для печатных плат

Медь – это наиболее широко используемый материал в структуре печатных плат. Обладает высокой электропроводностью, прочностью и пластичностью при низкой стоимости, легко осаждается из простых растворов и лег-

ко поддается травлению. Стандарты устанавливают, что гальванически осажденная медь должна иметь чистоту не менее 99,5 %, толщину 25 мкм и пластичность 8 %. По мере загрязнения электролита в работе пластичность неизбежно падает, но для металлизации глубоких отверстий она не должна быть меньше 6 %². Требования по обеспечению хорошей пайки также указывают на необходимость толщины слоя меди 25 мкм и гладких стенок отверстий.

Процесс гальванической металлизации обычно рассматривается как этап, определяющий производительность процесса изготовления печатных плат. Гальваническое покрытие медью быстро стало ограничивающим фактором в обеспечении объемов производства. Металлизация глубоких отверстий при высоком характеристическом отношении, воспроизведение проводников и зазоров шириной в 75 мкм, формирование микропереходов лазером, а также переходы на внутренних слоях вынуждают технологов искать новые подходы к традиционным методам металлизации.

Кроме толщины также необходимо контролировать физические свойства осажденной меди, особенно прочность на растяжение и удлинение, чтобы платы могли выдерживать без разрушения нагревы, которые используются во время монтажа электронных сборок и в дальнейшем в процессе эксплуатации. Успешная система меднения должна обеспечить осаждение меди с прочностью на растяжение в диапазоне от 220 до 270 МПа и относительное удлинение в диапазоне от 10 до 25 %.

Перемешивание электролита. Перемешивание раствора является неотъемлемой частью успешной металлизации отверстий. Перемешивание покачиванием – наиболее распространенный метод обмена раствора в прикатодном пространстве и в отверстиях. Однако большое содержание в электролите серной кислоты делает его вязким, что не способствует продавливанию электролита в тонкие отверстия. Поэтому дополнительно используются высокопроизводительные циркуляционные эжекторные системы, которые интенсивно перемешивают электролит и побуждают обмен электролита во внутренней части отверстий.

Разнообразие составов электролитов. По мере увеличения плотности межсоединений в конструкциях многослойных печатных плат используются глухие (не сквозные) металлизированные отверстия в качестве переходов со слоя на слой. Составы электролитов ванн для заполнения переходов обычно содержат высокую концентрацию меди (до 50 г/л металла) и низкую кислоты (примерно 100 г/л). Эти процессы чаще используют отдельно только для заполнения микропереходов. Для этой разновидности процесса характерно преимущественное осаждение меди в отверстия относительно меди, осаждаемой на поверхность. Такое разнообразие электролитов усложняет производство, делает его плохо управляемым. Патентованные

составы электролитов с добавками сегодня являются непременным условием для заполнения отверстий различного диаметра и глубины. Типичные системы содержат специальные базовые электролиты с выравнивающими и блескообразующими добавками. Процессы способны одновременно металлизировать сквозные отверстия и заполнять переходы, хотя слишком большое характеристическое отношение ограничивает эти возможности³.

Панельная металлизация в сравнении с металлизацией по рисунку схемы

Панельная металлизация (тентинг-процесс) не предполагает формирование рисунка, поэтому имеет однородную геометрию поверхности; при хорошо отработанном процессе металлизации можно достигать менее чем 10 % вариации толщины в пределах поверхности заготовки и от одной заготовки к другой. Проблема в том, что нужно добиться хорошей рассеивающей способности и избежать чрезмерной толщины меди на поверхности при покрытии стенок отверстия толщиной в 25 мкм. Чрезмерная металлизация поверхности ограничивает воспроизведение тонких линий и зазоров при последующем травлении рисунка.

Металлизация по рисунку (комбинированный позитивный метод), как ясно из названия, происходит после переноса рисунка и, соответственно, является реальной проблемой для равномерности процесса металлизации. В этом случае геометрия проводящей поверхности не однородна и может иметь выпад в виде одиночных трасс и контактных площадок с одной стороны, а также сплошных областей цепей питания с другой. Это создает большую диспропорцию в первичном распределении тока, что может привести к разнородности в два и даже в четыре раза толщины медного покрытия на изолированных участках по сравнению с областями цепей питания.

Труднопреодолимая проблема при гальванизации печатных плат из кислых электролитов связана с распределением толщины покрытия на поверхности заготовки (либо в тентинг-процессе, либо при металлизации по рисунку) и распределением толщины покрытия стенок отверстий или переходов, которая сводится к низкой рассеивающей способности этого метода. Если рассеивающая способность электролита составляет 100 %, тогда металлизация стенок отверстия слоем толщиной в 25 мкм приведет к формированию дополнительного слоя в 25 мкм на поверхности. Рассеивающая способность в 50 % при достижении покрытия стенок слоем в 25 мкм приведет к 50 мкм на поверхности, что ограничит способности травления рисунка при тентинг-процессе и увеличит вариацию толщины покрытия при металлизации по рисунку схемы.

Применение микропереходов, отверстий маленького диаметра и узких линий усложняет процесс металлизации.

² С. Шкундина. «Производство печатных плат. Очистка электролитов меднения от органических загрязнений». ПРОИЗВОДСТВО ЭЛЕКТРОНИКИ: ТЕХНОЛОГИИ, ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ. № 5, 2010.

³ А. Медведев. «Металлизация глубоких отверстий». Технологии в электронной промышленности. № 4, 2013



1 Осаждение меди из кислого электролита: кривая поляризации катода



2 Осаждение меди из кислого электролита: метод получения поляризационной кривой – трехэлектродная ячейка

Добавки, используемые для получения блестящего слоя покрытия меди из кислого электролита, делятся на три категории:

- кристаллообразователь;
- пленкообразователь;
- выравнивающая добавка.

Каждый компонент имеет определенную роль в регулировании качества осадка. Кривые поляризации, показывающие результирующий ток при увеличении напряжения, используют для изучения влияния различных компонентов на систему металлизации и их воздействия на осаждение металла.

Рис 1 показывает кривую поляризации, на которой ток представлен в зависимости от напряжения. Эти данные можно получить от регулятора напряжения, показанного на рис 2. В данном случае используются три электрода в растворе электролита. Первый является противозлектродом и обычно изготавливается из меди или платины; второй является рабочим электродом и представляет собой вращающийся платиновый диск; а третий электрод – контрольный (как, например, электрод из хлорида ртути с двойным переходом). Напряжение прикладывается между рабочим и контрольным электродами, а результирующий ток измеряют между рабочим электродом и противозлектродом. Это служит основой для циклической вольтамперометрии. Оборудование для нее обычно используют для анализа действия добавок.

При рассмотрении поляризационной кривой можно выделить четыре отдельные области:

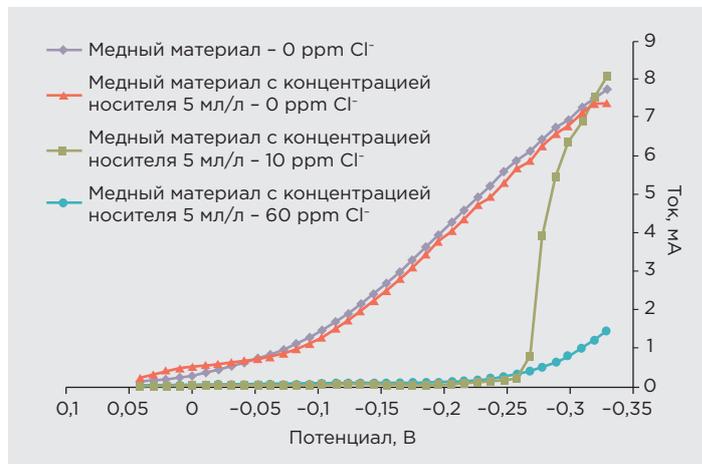
- **Область низкого тока.** Наблюдается незначительное увеличение тока при возрастании напряжения.
- **Область осаждения металла.** Наблюдается существенное увеличение тока при приложенном напряжении.

- **Область стабилизации плотности тока.** Горизонтальный участок кривой, на котором нет роста тока при продолжении роста приложенного напряжения.
- **Область кривой «выделения водорода».**

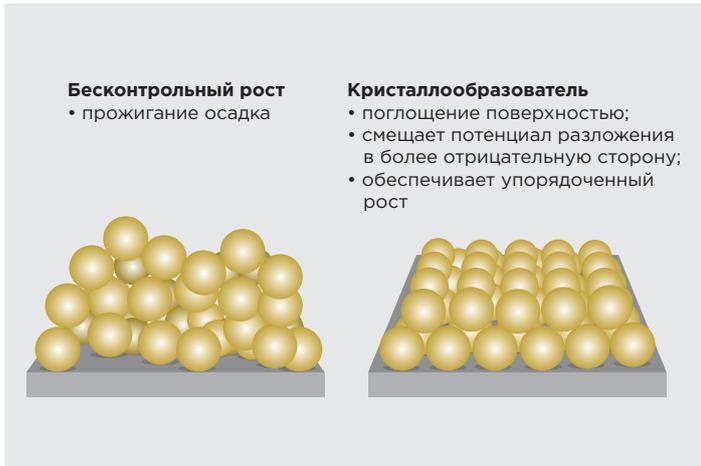
Область наибольшего интереса – область осаждения металла. Наклон этой части кривой поляризации может быть изменен (подавлен или ускорен) за счет органических и неорганических добавок в электролит.

Добавки-кристаллообразователи

Кристаллообразователи представляют собой составы из молекул полиоксикаллов с большим молекулярным весом. На рис 3 показан результат их действия на кривую поляризации. Добавление только одного кристаллообразователя не меняет кривую поляризации; но когда это происходит в сочетании с 10 ppm ионов хлора, то в начале наблюдается заметное торможение процесса



3 Влияние концентрации ионов хлора на поляризационную характеристику электролита меднения с добавкой-кристаллообразователем (носителя)



4
Осаждение меди из кислого электролита: кривая поляризации катода

осаждения, которое пропадает при дальнейшем повышении напряжения. При 60 ppm ионов хлора давление затягивается; в результате для получения требуемой силы тока нужно приложить большее напряжение.

Подавление является результатом действия кристаллообразователя на диффузионный слой (который также называют двойным слоем Гельмгольца). Добавка сорбируется поверхностью катода, что ведет к увеличению толщины диффузионного слоя, соответственно улучшается кристаллическая структура.

Это приводит к осаждению металла с более компактной структурой зерна (рис 4). Измененный добавкой диффузионный слой также улучшает распределение толщины металлизации и рассеивающую способность, не прожигая при этом осадок.

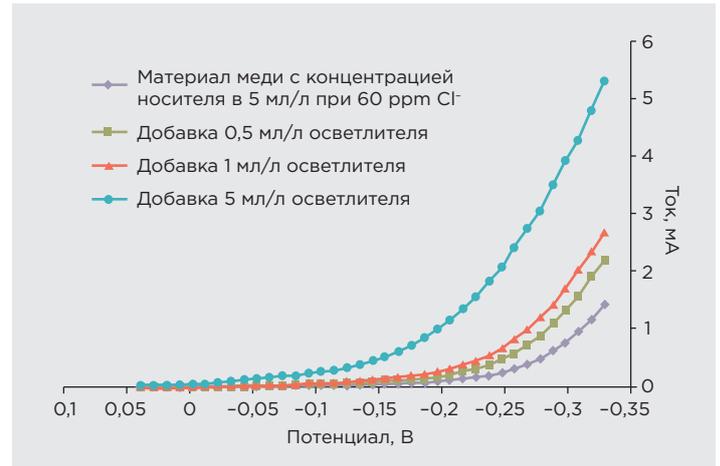
Добавки-блескообразователи

Для блескообразования обычно применяют составы из молекул дисульфида с низким молекулярным весом, имеющих общую структуру R-S-S-R. Группы R являются органическими молекулярными группами и меняются от одной системы блескообразователя к другой. На рис 5 показано влияние блескообразователя на кривую подавленного роста поляризации. В основном блескообразующие добавки увеличивают силу тока и уменьшают подавление роста поляризации.

Блескообразователь играет ключевую роль в определении физических свойств осажденного металла. Он является очистителем зерен и в этом качестве напрямую воздействует на физические свойства осажденного металла, такие как прочность на растяжение и удельное удлинение.

Выравнивающие добавки

Выравнивающие добавки используют для уменьшения градиента тока высокой плотности, который неизбежен на высоких точках или острых краях металли-



5
Влияние концентрации блескообразователя (осветлителя) в электролите меднения на кривую поляризации

зируемой поверхности. Примером может служить эффект «собачьей кости», наблюдаемый на микрошлифах отверстий.

Выравнивающие добавки относятся к классу составов, обычно ароматических, которые поглощаются на высоких точках текстуры осажденного слоя благодаря увеличенному массопереносу на эти места. Поглощение выравнивающих добавок в этих областях создает локализованное подавление осаждения, позволяя металлизации в областях с низкой плотностью тока приподняться над уровнем с высокой плотностью, тем самым производя эффект выравнивания.

Металлизация током низкой плотности

Один из простых способов получения хорошего распределения состоит в использовании системы меднения из кислых электролитов с низкой плотностью тока, которая предназначена специально для изготовления осажденного слоя металла с требуемыми физическими свойствами. Некоторые производства в настоящее время металлизуют платы при плотности тока 0,6–0,8 А/дм² за период времени от 4 до 6 часов. Это обеспечивает хорошее распределение металлизации.

Электролиты для металлизации током низкой плотности отличаются пониженной концентрацией меди и повышенной концентрацией серной кислоты (ТЗ). Комплект добавок-кристаллообразователей и блескообразователей специально подбирается для работы при низкой плотности тока.

Этот способ значительно уменьшает производительность технологической линии металлизации и увеличивает затраты на каждую заготовку. Но по мере роста доли плат с тонкими глубокими отверстиями потребность в этом варианте металлизации становится очевидной.

ТЗ

Особенности процессов металлизации с различными плотностями тока

| РАБОЧИЕ ПАРАМЕТРЫ МЕТАЛЛИЗАЦИИ | МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ТОКОМ НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ | МЕТАЛЛИЗАЦИЯ С ТРАДИЦИОННЫМИ ПЛОТНОСТЯМИ ТОКА | ВЫСОКОСКОРОСТНАЯ МЕТАЛЛИЗАЦИЯ |
|--------------------------------|---|---|-------------------------------|
| Медь | 7,5–15 г/л | 15–20 г/л | 50–60 г/л |
| Сульфат меди | 30–60 г/л | 60–90 г/л | 200–250 г/л |
| Серная кислота | 180–240 г/л | 160–210 г/л | 40–60 г/л |
| Хлорид | 40–80 ppm | 40–80 ppm | 40–80 ppm |
| Добавки | При необходимости | При необходимости | При необходимости |
| Температура | 24–30 °С | 20–30 °С | 24–37 °С |
| Катодная CD | 0,5–1,5 А/дм ² | 2,0–4,0 А/дм ² | 4,0–15,0 А/дм ² |
| Аноды: | | | |
| Тип | Пластины или корзины | | |
| Состав | Раскисленная фосфором медь 0,04–0,06 % Р | | |
| Мешки | Пропилен | | |
| Крючки | Титан | | |
| Длина | На 50 мм заглублены в электролит | | |
| Анодная плотность тока | 25–50 % катодной | | |
| Свойства медного осадка: | | | |
| Состав | 99,8 % (99,5 % минимально) | | |
| Удлинение | 10–25 % (6 % минимально) | | |
| Прочность на растяжение | 270–340 МПа | | |

Импульсная металлизация (нестационарный процесс)⁴

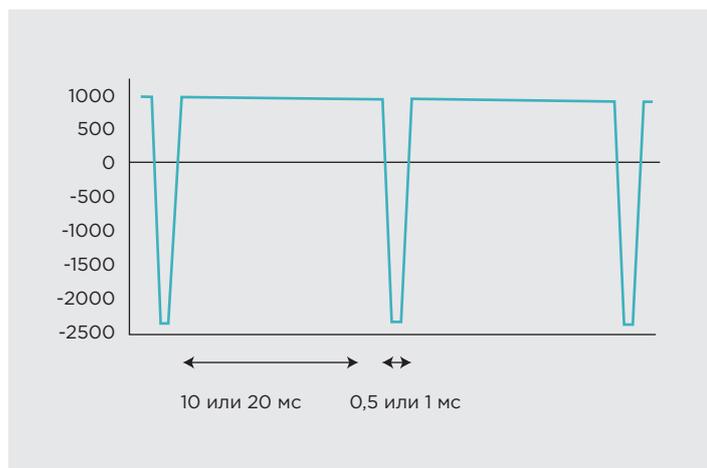
В этой системе металлизации используется периодически изменяющееся направление тока с прямого на противоположное. Выпрямитель создает импульс с прямым катодным током, который перемежается короткими анодными импульсами. Например, прямой ток (3,0 А/дм²) поддерживается в течение 10 мс, а затем

изменяется на противоположный (9,0 А/дм²) на время 0,5 мс; рабочий цикл может меняться (20 мс в прямом и 1,0 мс в обратном направлении).

Остается еще возможность оптимизации отношения времени протекания прямого тока ко времени протекания обратного тока; 1:3 является лишь одним из примеров. Также большое значение имеет форма волны. Квадратная волна с минимальным временем нарастания импульса обеспечивает наилучшие результаты (рис 6).

Поставщики химических реагентов разработали специальные комплекты добавок, которые обеспечивают

⁴ А. Медведев, П. Семенов. «Импульсная металлизация печатных плат». Технологии в электронной промышленности. №3, 2005



6

Эпюра импульсного тока питания гальванической ванны

максимальный отклик на импульсное питание ванны. Во время обратного цикла добавка необходимым образом сорбируется на области с высокой плотностью тока. Это приводит к меньшей скорости металлизации на местах сосредоточения выравнивающей добавки. Поскольку области с низкой плотностью прямого тока будут получать соответственно более низкий импульс обратного тока, то скорость осаждения здесь снижается в меньшей степени, чем в областях с высокой плотностью тока. Это приводит к значительному улучшению распределения толщины металлизации.

Зачастую различие толщины осажденного слоя металла изолированных поверхностей и слоев питания может превышать 13 мкм. Этот эффект настолько мощный, что обычным стала рассеивающая способность, превышающая 100 %.

Реверсивная импульсная металлизация обеспечивает впечатляющее улучшение в распределении толщины осаждаемого слоя меди далеко за пределами возможностей, обуславливаемых действием выравнивающих добавок. Несомненно, это шаг в будущее, поскольку платы с высокой плотностью межсоединений становятся все более сложными. Однако эта технология предполагает капиталовложения для импульсного выпрямителя, который может стоить дороже в пять-шесть раз, чем эквивалентный ему выпрямитель постоянного тока. Она также требует инженерно-технического опыта для согласования новых параметров (отношения прямого и обратного тока, рабочего цикла, плотности тока, а также формы импульса), чтобы соответствовать ожидаемым техническим требованиям к металлизации сложных плат.

Ключевые факторы, определяющие равномерность металлизации

Чтобы получать пластичные, прочные слои меди равномерной толщины необходимо управлять процессом:

- Обеспечивать функционирование оборудования, используя в ваннах равномерный барботаж или

(лучше) эжекторные системы, равное расстояние между анодом и катодом, соединение с выпрямителем на обоих концах штанг и как можно более низкое контактное сопротивление между источником тока и катодами.

- Поддерживать в узком интервале концентрацию всех химических составляющих, включая органические минеральные добавки.
- Поддерживать температуру в диапазоне 21–30 °С.
- Поддерживать чистоту электролита: удалять загрязнения из раствора от предварительных очистителей, травильного раствора и неочищенных химических реактивов.

Осаждение меди низкого качества может быть вызвано следующим:

- Недостаточными или избыточными добавками.
- Содержанием хлора за допустимыми пределами (т.е. слишком высокое или слишком низкое).
- Органическое, металлическое или серное (тиомочевинное) загрязнение.
- Чрезмерные пульсации выпрямителя прямого тока (более 10 %).
- Низкое содержание меди из-за несбалансированности состава ванны.
- Шероховатость при сверлении, образование полостей или другие проблемы, которые были внесены на более ранних этапах обработки.

Распределение толщины слоя металлизации для используемого процесса металлизации и электролита можно оценить следующим образом.

Используется нефольгированный или оголенный стеклоэпоксидный диэлектрик. Прежде всего, на него наносят тонкий слой химмеди. Затем заготовка погружается в испытываемую гальваническую ванну и металлизирована при исследуемом режиме слоем 0,2–0,3 мкм (обычно в течение 1/100 продолжительности всего цикла металлизации). Заготовки помещают в травильный раствор, пока 60–80 % меди не будет вытравлено. Дальше необходимо извлечь и проверить. Медь будет оставаться там, где имеет место ток высокой плотности. Это полезный способ оптимизации геометрии ванны, особенно месторасположения анода и заготовки (катода) на подвеске. Такой способ также полезен в проектировании рамок и экранирования для наилучшего распределения толщины осаждения.

Распределение толщины осажденной меди для определенного рисунка схемы может быть изучено аналогичным способом. После нанесения химической меди формируется рисунок из фоторезиста. Металл осаждается в течение ограниченного времени до получения толщины 0,2–0,3 мкм. Резист снимается с заготовки, а заготовка помещается в травильный раствор, пока 80 % всей меди не будет удалено. Медь будет оставаться в местах тока высокой плотности.

Кислые сернокислые электролиты меди и параметры управления

Чаще всего в технологических процессах изготовления печатных плат используют растворы сульфата меди в серной кислоте, содержащих дополнительно ионы хлора и органические добавки.

Составление раствора по плотности тока

Использование правильных добавок позволяет получить мелкозернистый слой меди с пределом прочности на разрыв в 340 МПа, минимальной пластичностью в 10 % и отношением толщины слоя на поверхности к толщине слоя на стенках отверстий, равным 1,2 (Т 2).

Эксплуатация и контроль

- **Перемешивание.** Воздух, поступающий из магистральной, не должен содержать масла и должен иметь температуру 20–25 °С. Или (предпочтительно) для перемешивания применяются эжекторы.
- **Фильтрация.** Осуществляется в непрерывном режиме через фильтр с ячейкой 3–10 мкм с контролем прозрачности раствора и однородности осадка.
- **Обработка активированным углем.** Новые ванны из гарантированно чистых реагентов не требуют очистки активированным углем. Циркуляция через фильтр с угольной набивкой рекомендуется для удаления органических загрязнений. На необходимость глобальной обработки активированным углем всей ванны указывают растрескивание в углах после пайки оплавлением; тусклые, розоватые осадки, а также дымка, гало или набросы вокруг отверстия. Обработку активированным углем следует проводить через каждые 300 А·ч в расчете на один литр электролита.

Процедура обработки активированным углем:

- › откачать электролит в бак для хранения;
- › очистить поверхности и дно гальванической ванны от наслоений и осадка;
- › промыть и очистить ванну;
- › промыть 10 % раствором H_2SO_4 ;
- › отрегулировать мешалки;
- › очистить аноды;
- › нагреть электролит до 50 °С;
- › приготовить 0,5–1 литра перекиси водорода (35 %) на 100 литров раствора, добавить в электролит;
- › перемешать с помощью воздуха или просто перемешивать в течение 1 часа;
- › поддерживать температуру 50–60 °С;
- › добавить 0,5 или 1 кг порошкового или гранулированного угля на 100 литров раствора, перемешивать 1–2 часа;

- › профильтровать и закачать очищенный электролит в рабочую ванну сразу или постепенно в течение 4 часов;
- › проанализировать и отрегулировать состав электролита;
- › выполнить фиктивную металлизацию при 1,0 А/дм² в течение 6 часов. Заготовки должны получиться матовыми и тусклыми. Добавить в электролит добавки;
- › следовать инструкциям поставщика компонентов электролита и начать рабочий процесс.
- **Загрязнители.** В общем случае медный реактив и кислоты допускают наличие в них органических и минеральных загрязнений. Органические остатки могут появиться от чистящих материалов, резиста и определенных серных составов. Содержание металлов не должно превышать следующих значений: хрома – 25 ppm; олова – 300 ppm; сурьмы – 25 ppm. Никель, свинец и мышьяк также могут вызвать шероховатость и другие проблемы.

Средства управления технологическим процессом

Состав раствора ванны

- Сульфат меди является источником металла. Низкое содержание меди ведет к прожиганию осадка; высокое – к образованию шероховатости и снижению отношения толщины осажденного слоя меди на стенках отверстия к толщине слоя на поверхности платы или рассеивающей способности.
- Серная кислота увеличивает проводимость раствора, позволяя применять более высокую силу тока при низких напряжениях.
- Однако избыток серной кислоты снижает скорость металлизации, тогда как низкое содержание кислоты уменьшает отношение толщины покрытия стенок отверстия к толщине покрытия поверхности платы (рассеивающей способности).
- Содержание ионов хлора (Cl⁻) следует поддерживать на уровне 60–80 ppm. Ниже 30 ppm осаждаемый слой будет тусклым, бороздчатым, грубым и ступенчатым. Свыше 120 ppm осаждаемый слой будет крупнозернистым и тусклым. Аноды окажутся поляризованными, что приведет к прекращению металлизации. Излишки хлора уменьшают разбавлением раствора в ванне⁵.
- Для обеспечения устойчивого качества плат очень важен анализ дополнительных компонентов и контроль их содержания. Первичным средством анализа является поляризационная кривая, а ячейка Хулла (ячейка Хулла предназначена для исследова-

⁵ С. Шкундина. «Определение ионов хлора в сернокислых электролитах меди». Технологии в электронной промышленности. № 5. 2008

дования и экспресс-тестирования электролитов для нанесения гальванических покрытий) остается полезным вспомогательным инструментом. Избыток или недостаток добавок может вызвать прожигание осаждаемого металла и растрескивание металлизации на углах отверстий. Это можно оценить путем металлографического поперечного среза (шлифа) и его подтравливания для выявления кристаллической структуры и тонких разрывов. Осажденный металл оптимального качества имеет мелкозернистую и изотропную структуру (ненаправленную), а также не проявляет слоистых или столбчатых структур⁶.

- Использование деионизованной воды и не содержащих загрязнений реагентов с низким содержанием хлора и железа обеспечит возможность дополнительного улучшения качества металлизации.

Температура. Оптимальная рассеивающая способность достигается при комнатной температуре (т. е. при 20–25 °С). Более низкая температура вызывает хрупкость, прожигание и тонкий слой осаждаемого металла; более высокая – дымчатость в областях с низкой плотностью тока и уменьшение рассеивающей способности. Жарким летом или при тяжелых нагрузках может понадобиться охлаждающий змеевик.

Скорость осаждения. Слой меди толщиной 25 мкм осаждается за 54 мин при 2,0 А/дм² и за 21 мин при 5,0 А/дм².

Основные методы контроля

Микрошлифы. Изготовление микрошлифов дает хорошую информацию о состоянии меди, которая демонстрирует качество металлизации сквозных отверстий в терминах технологических факторов. Помимо представления об общем качестве, поперечные срезы говорят о толщине и возможных проблемах, возникающих при сверлении, растрескивании, каверны и размазывании по стенкам отверстий материала связующего. Осаждение меди с колончатой или пластинчатой структурой указывает на низкое качество медного слоя. Поперечные сечения оптимального осаждения меди демонстрируют мелкозернистую структуру и изотропность (ненаправленную) кристаллической структуры, выявляемую при подтравливании шлифа.

Ячейка Хулла. Работа при 2 А выявит наличие органических загрязнений, загрязнения хлором и общее состояние ванны. Однако оптимальным образом металлизированная панель в ячейке Хулл дает лишь слабое отражение того, в каком именно эксплуатационном состоянии находится ванна, поскольку результа-

ты испытаний не всегда связаны с производственными проблемами.

Разрывы металлизации и пластичность. Стойкость к разрывам проверяется следующим образом:

- **Расплав припоя.** Пайка волной припоя и последующий металлографический анализ являются очень информативными приемами оценки пластичности осадений.
- **Удлинение.** Медная фольга толщиной 50 мкм должна обладать способностью к удлинению более чем на 10 %. Медь, получаемая из кислых электролитов, должна обладать способностью к удлинению на 10–25 %. Периодический контроль позволяет поддерживать процесс на должном уровне.
- **Испытание на плаву в расплавленном припое.** Это испытание включает в себя предварительную термообработку и флюс, 5–20 с плавления на поверхности расплавленного припоя (Sn:Pb=60:40) при температуре 270 °С, после чего делают металлографический анализ.
- **Испытание медной реплики на разрыв.** Измеряется предел прочности на растяжение с помощью продавливания медной реплики под действием высокого давления.
- **Пульсация постоянного тока.** Высокие значения пульсаций выпрямителя (8–12 %) могут привести к осаждению меди низкого качества и плохому распределению толщины поверхностного покрытия.

Внешний вид. При электролизе медь имеет полуматовый вид при всех плотностях тока. Неровность поверхности, дымчатость или тусклый осажденный слой, растрескивание, гало вокруг отверстий и области с низкой плотностью тока указывают на наличие органического загрязнения. Если это продолжительно, то следует провести обработку активированным углем. Прожженные, тусклые осажденные слои при токах высокой плотности указывают на низкое содержание добавок, загрязнение, несбалансированность раствора или низкую температуру ванны. Если при высоких плотностях тока получают тусклые, крупнозернистые осадки меди, то это указывает на несбалансированность ионов хлора.

Когда содержание хлора высокое или слишком низкая температура ванны, это может привести к чрезмерному окислению анодов и их поляризации (снижению тока). Уменьшенная рассеивающая способность (отношение толщины покрытия стенок отверстий к толщине покрытия поверхности платы), уменьшенная проводимость ванны или металлизация низкого качества также могут указывать на наличие загрязнения. Это можно устранить следующими способами:

- поддержание баланса раствора и содержания хлора в диапазоне 60–80 ppm;

⁶ Печатные платы: Справочник. В 2-х книгах под редакцией К.Ф. Кумбза. Перевод под ред. д.т.н. Медведева А.М. М.: Техносфера, 2011. 2036 с

Т 4

Дефекты плакирования медью печатных плат

| ДЕФЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЯ МЕДИ | ПРИЧИНА |
|---|---|
| Растрескивание углов | Избыток добавок, органическое загрязнение раствора |
| Глобулы | Наличие в растворе взвешенных частиц, образовавшихся при сверлении и удалении заусенцев |
| Распределение толщины | См. «Распределение толщины покрытия» |
| Тусклость | Разбалансированность раствора, органические загрязнения |
| Неодинаковая толщина металлизации | Загрязнение органической серой (тиомочевинной) |
| Образование раковин | Неправильная добавка, неправильный электролиз или предварительная обработка |
| Столбчатый осадок | Низкое содержание добавки, неисправность выпрямителя |
| Ступенчатая металлизация, усики | Избыток добавки или некачественная добавка |
| Дефект, общий процесс производства | Причина |
| Полости при травлении | Неисправности на этапах электролиза меди, а также предварительной очистки |
| Размазывание смолы на стенках отверстий | Возникают при сверлении и из-за неудачного удаления размазанности |
| Шероховатость | Возникает при сверлении или при удалении остатков смолы от сверления |
| Отслоение от стенки отверстия | Неудачное удаление размазанности или нарушение на одном из этапов электролиза меди |
| Отслоение меди от меди | Остатки на поверхности от электролиза и/или переносе рисунка |
| Каверны при пайке | Шероховатость при сверлении, полости и тонкая металлизация |

- непрерывное пропускание раствора через фильтр, периодическое пропускание через картридж с активированным углем или дозированная обработка активированным углем;
- анализ органических добавок с помощью поляризационной кривой или ячейки Хулла;
- проверка загрязнения металлом раз в три месяца;
- поддержание температуры в диапазоне 20–25 °С;
- ежедневная проверка анодов и замена мешков и фильтров (промывка горячей водой) раз в три-четыре недели.

Проблемы. В Т 4 представлены проблемы, которые появляются после электролитического осаждения меди. Перечислены две группы, при этом первая группа легко коррелирует с процессом меднения. Тонкий, грубый слой меди в сквозных отверстиях также может быть представлен дегазацией и кавернами во время пайки волной припоя.

Лабораторное управление процессом

К лабораторным исследованиям, применяемым для управления гальваническими покрытиями, относятся традиционный химический анализ, современные инструментальные методы, металлографические шлифы и ячейка Хулла.

Традиционный химический анализ

Традиционные методы химического анализа металлических и неметаллических составляющих гальванических растворов можно получить у поставщиков и найти в литературе. Эти методы применяют рН-метры, ионные электроды, спектрофотометры и флуоресцентный рентгеновский анализ.

Современные инструментальные методы

Для контроля органических добавок при гальваническом покрытии медью были разработаны новые методы анализа. Продолжаются разработки в области измерений таких добавок в растворах никеля, золота и олова. Среди применяемых методов – жидкая хроматография, спектрофотометрия, ионная хроматография, персульфатное окисление и полярография. С помощью этих методов можно обнаружить загрязнение в различных технологических процессах, они также указывают на необходимость проведения обработки активированным углем. В Т 5 перечислены методики, которые оказывают большое влияние на возможности выполнения гальванического покрытия.

Металлографический анализ

Метод исследования поперечных сечений печатных плат выполняется с помощью следующих этапов:

- **Вырезание купона.** Удалите поддающиеся обработке части платы или сборки путем вырезания или выпиливания (фрезерование).
- **Прецизионная резка купона.** Выполните медленное разрезание купона с помощью алмазной

Т 5

Современные технологии инструментального анализа

| МЕТОД | СОСТАВ |
|--|----------------------------|
| Циклическая инверсионная вольтамперметрия | Органика и неорганика |
| Жидкостная хроматография в УФ/видимой областях | Органика и неорганика |
| Ионная хроматография | Ионные соединения |
| Поляррография | Органика и неорганика |
| Ионоизбирательный электрод | Ионы металлов, неметаллы |
| Флуоресцентный анализ | Металлы, неметаллы |
| УФ-окисление | Общее содержание углеводов |

пилы вертикальных сечений размером примерно 25–30 мм по линии отверстий.

- **Монтаж.** Установите вырезанный образец вертикально в специальную форму и залейте твердеющим составом (эпоксидной смолой или акрилатом).
- **Тонкое шлифование.** Выполните ручное шлифование с применением последовательно 240, 320, 400 и 600 зернистости наждачной бумаги на основе карбида кремния.
- **Промывка.** Промывайте образец между шлифованиями.
- **Полировка.** Выполните алмазную полировку (6 мкм) на нейлоновой ткани и алюминиевую полировку (0,3 мкм) на ворсистой ткани на вращающемся диске. Для полировки образца поместите его на вращающийся диск полировального станка и медленно перемещайте по диску. Полировка выполняется в течение 4 мин при использовании 6 мкм алмазной крошки на нейлоне и 1 мин с 0,3 мкм алюминиевой пастой на ворсистой ткани. Между двумя полировочными составами следует очищать и высушивать.
- **Травление.** Наложите ватные аппликаторы, смоченные в растворе из равных частей нашатырного спирта и 3 % перекиси водорода, на 2–5 с. Промойте в воде и тщательно высушите.
- **Документирование.** Осмотрите и сфотографируйте образец с помощью микроскопа при увеличении 30–1500×.

Ячейка Хулла

Хотя современные методики, описанные ранее, обеспечивают прецизионный контроль электролитов, ячейка Хулла все еще широко применяется в производстве. Ее преимущества – это низкая стоимость, простота использования и фактическая корреляция с гальваническим покрытием. Основным недостатком является то, что дефекты гальванического покрытия медью часто не выявляются этим методом. Например, испытание ячейкой Хулла не поможет обнаружить тусклое покрытие, шероховатость или образование ямок. Тестирование начинается с подготовки латунной панели в следующем порядке: снимите полимерную пленку; обработайте щелочным очистителем катодов; окуните в 10 % серную кислоту; промойте.

Повторите эти шаги, пока панель не будет содержать капель воды. Продолжите с ячейкой Хулла следующим образом: промойте испытуемым раствором; заполните до отметки; отрегулируйте температуру и перемешивание; прикрепите панель к отрицательному выводу; выполните металлизацию.

Перемешивание должно быть аналогичным используемому в ванне, т.е. энергичное барботирование. Металлизировать медью необходимо при токе 2 А. Результаты настройки ванны, обработки активированным углем, тусклый гальванический слой и т.д. легко переносятся из ячейки Хулла на фактическую работу ванны. 

Процесс электрохимической металлизации сопряжен с большим количеством факторов, влияющих на конечный результат. Поэтому управление этим процессом связано с преодолением различных трудностей, связанных с очень тесной взаимосвязанностью факторов управления, требующей большого объема исследований. Чтобы разработать и освоить управление для цифровизации электрохимических процессов, нужно провести большой объем экспериментальных работ, прежде чем начнет что-то получаться. Это связано с большими трудозатратами в начале работы, так как электрохимическая металлизация – процесс очень сложный, требующий большого опыта для успешной работы.