

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Бардина Ольга Игоревна

**Модификация медной поверхности с целью увеличения адгезии
внутренних слоев и функциональных покрытий печатных плат**

2.6.17 Материаловедение

2.6.9 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2025

Работа выполнена на кафедре Инновационных материалов и защиты от коррозии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель:

Кандидат химических наук, доцент

Григорян Неля Сетраковна

профессор кафедры Инновационных материалов и защиты от коррозии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор

Истомина Наталия Владимировна

проректор, профессор кафедры Технологии электрохимических производств ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»

Кандидат химических наук,

Дровосеков Андрей Борисович

старший научный сотрудник лаборатории строения поверхностных слоёв ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина» РАН

Ведущая организация:

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики имени Н.Л. Духова»

Защита состоится «17» декабря 2025 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.07 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., 9, аудитория 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева, а также на официальном сайте https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/.

Автореферат диссертации разослан «___» ноября 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.07
кандидат технических наук, доцент



Чуднова Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Современная тенденция к возрастанию мощностей электронного оборудования с одновременным снижением его габаритов обуславливает потребность размещения на печатной плате все большего количества электронных радиоизделий, а также количества соединяющих их печатных проводников токопроводящего рисунка (ТПР). Это возможно реализовать при использовании многослойных печатных плат (МПП), на внешних слоях которых монтируется большое количество электронных компонентов, а их соединение обеспечивается токопроводящим рисунком, сформированным на внутренних и внешних слоях печатной платы.

Надежность МПП во многом определяется прочностью сцепления медной поверхности внутренних и внешних слоев МПП с неметаллическими покрытиями, такими как препрег (слой эпоксидной смолы, армированной каркасом из стекловолокон), фоторезист и паяльная маска.

В производстве МПП для обеспечения надежного сцепления медной поверхности с указанными материалами на медной поверхности формируют адгезионный слой: перед прессованием внутренних слоев, перед нанесением фоторезиста и паяльной маски.

В современных технологиях адгезионные слои формируются за счет микротравления медной поверхности с образованием шероховатого слоя толщиной $\sim 1,5$ - $2,5$ мкм, который обеспечивает сцепление слоев не только за счет увеличения площади поверхности контакта, но и за счет химических связей с полимерным связующим препрега.

В последнее десятилетие возрастает доля СВЧ печатных плат для электронных устройств, работающих на высоких и сверхвысоких частотах электрического тока. Формирование шероховатого адгезионного слоя на ТПР внутренних слоёв не подходит для СВЧ плат из-за «скин-эффекта». При переходе к высоким частотам толщина поверхностного слоя (скин-слоя), в котором распространяется электрический сигнал, снижается и, следовательно, возрастает доля тока, проходящего по поверхности шероховатого слоя, т.е. увеличивается эффективный путь и время прохождения сигнала, что приводит к частичной потере его мощности. Для сокращения длины пути прохождения высокочастотных сигналов с целью снижения сопротивления требуется снижение шероховатости поверхности ТПР внутренних слоев, при этом прочность её сцепления с препрегом снижаться не должна.

Для модификации медной поверхности с целью увеличения прочности сцепления внутренних слоев МПП, а также адгезии фотополимерных покрытий (фоторезиста и паяльной маски) отечественные производители вынуждены использовать зарубежные технологии, поскольку отечественных технологий, удовлетворяющих современным требованиям по функциональным характеристикам формирующегося слоя (адгезия, коррозионная стойкость, а для СВЧ ПП – минимальная шероховатость), а также по технологичности растворов (ресурс, стабильность и др.) не существует.

С учетом вышеизложенного разработка технологий модификации медной поверхности с целью увеличения адгезии к неметаллическим слоям и покрытиям является весьма актуальной научно-технической задачей, решению которой посвящена настоящая диссертационная работа.

Степень разработанности темы. Анализ научно-технической и патентной литературы показал практически полное отсутствие информации о российских разработках растворов для модификации медной поверхности с целью увеличения адгезии с неметаллическими слоями в производстве МПП.

Цель работы

Разработка технологий модификации медной поверхности с целью обеспечения адгезии внутренних слоёв и функциональных покрытий (фоторезист, паяльная маска) многослойных печатных плат

Задачи работы

1. Исследование влияния природы и концентрации компонентов растворов, а также параметров процессов на функциональные характеристики (шероховатость, осыпаемость, коррозионную стойкость, адгезию) формирующегося слоя и скорость травления меди.
2. Исследование ресурса и стабильности растворов травления.
3. Отработка режимов корректировки растворов в процессе эксплуатации.
4. Тестирование разработанных технологий в заводских условиях.

Научная новизна

Впервые показано, что добавление хлорид-ионов в количестве 5-500 мг/л в раствор травления меди, содержащий серную кислоту и пероксид водорода, снижает скорость травления меди в 10-15 раз, а добавление в указанный раствор бензотриазола существенно снижает ингибирующее влияние хлорид-ионов на процесс растворения

меди, что может быть использовано для регулирования шероховатости адгезионного слоя с целью обеспечения максимальной прочности сцепления поверхности меди с диэлектриком при минимальной скорости её травления.

Впервые установлено, что в процессе обработки медной поверхности в растворе, содержащем серную кислоту, пероксид водорода, бензотриазол и хлорид-ионы, наряду с развитием микрорельефа медной поверхности, на ней формируется металлоорганический слой толщиной 200-300 Å, основными компонентами которого являются соединения Cu, C, N.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы заключается в установлении закономерностей влияния параметров процесса, природы и концентрации компонентов растворов микротравления на скорость травления меди, шероховатость формирующейся поверхности и её адгезию к неметаллическим материалам.

Разработаны технологии модификации медной поверхности ТПР внутренних слоев ПП, в т.ч. СВЧ ПП, перед прессованием с целью обеспечения прочности сцепления внутренних слоев МПП.

Разработаны технологии модификации медной поверхности печатных плат перед нанесением фоторезиста и паяльной маски, не уступающие зарубежным аналогам по прочности сцепления с указанными материалами и технологичности.

Методология и методы исследования

Методология работы включает в себя общенаучные теоретические и эмпирические методы научного исследования, в т.ч. поиск и анализ литературы по теме исследования, постановку задач работы и определение корректных способов их решения, проведение экспериментов с целью выявления основных закономерностей и получения новых знаний в исследуемой области, анализ полученных результатов и их применение для достижения цели диссертационной работы.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования:

- зависимости функциональных характеристик адгезионного слоя (параметров шероховатости, осыпаемости, коррозионной стойкости, адгезии) от состава раствора и параметров процесса;
- режимы корректировки растворов в процессе эксплуатации.

2. Разработанные технологические процессы (и композиции для их реализации):

- подготовки поверхности меди ТПР внутренних слоёв ПП к прессованию;
- подготовки поверхности меди ТПР внутренних слоёв СВЧ ПП к прессованию;
- подготовки поверхности фольгированного диэлектрика и ТПР перед нанесением фотополимерных покрытий.

3. Результаты тестирования разработанных технологических процессов на действующем производстве.

Достоверность результатов подтверждается проведением необходимого количества параллельных экспериментов, воспроизводимостью полученных результатов этих экспериментов и обусловлена применением корректно выбранных методик исследования и использованием современного оборудования.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на 7 международных и всероссийских конференциях и съездах, в т.ч.: Международной научно-технической конференции «Инновационные материалы и технологии – 2021» (г. Минск, 2021 г.), VII International Scientific Congress «Innovations 2021» (г. Варна, Болгария, 2021 г.), VI Всероссийская конференция «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (г. Кемерово, 2022 г.), I Всероссийская научная конференция с международным участием «Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии» (г. Казань, 2023 г.), XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (г. Сочи, 2024 г.), III Международная конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-кatalитического осаждения и защиты металлов и сплавов» (г. Москва, 2024 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science, Scopus и Chemical Abstracts, 7 тезисов докладов – в материалах всероссийских и международных конференций.

Личный вклад автора:

Поиск и анализ литературы по теме работы, выбор и освоение методик экспериментов.

Постановка цели и задач работы.

Выполнение экспериментов и анализ полученных данных.

Разработка технологических процессов и сопроводительной научно-технической документации.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка использованной литературы. Общий объем работы: 173 страницы, включая 96 рисунков, 16 таблиц, библиографию из 143 наименований и 3 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен обзор научно-технической и патентной литературы, относящейся к способам модификации медной поверхности с целью увеличения её адгезии к неметаллическим слоям. Рассмотрены требования к технологически значимым функциональным характеристикам адгезионного слоя, проанализированы существующие технологии и растворы. На основании литературного обзора сформулированы задачи диссертационной работы и предложена стратегия их решения.

Во второй главе описана методика исследований и использованное оборудование.

В качестве образцов использовались пластины фольгированного диэлектрика FR4, наиболее широко применяемого в РФ базового материала в производстве ПП.

Относительную осыпаемость металлоорганического адгезионного слоя оценивали по разработанной в ходе исследований методике, основанной на измерении методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии (с помощью спектрометра Shimadzu EDX-7000) сигнала меди в покрытии, оставшемся на адгезивной ленте после её отрыва от поверхности исследуемого образца. Полученный результат относили к сигналу эталонного образца (зарубежный аналог).

Цветовые характеристики сформированных на поверхности медной фольги адгезионных слоёв измеряли с помощью спектрофотометра X-Rite серии Ci60 по методике CIELAB.

Микрорельеф поверхности изучали с помощью оптического 3D-профилометра SuperView W1.

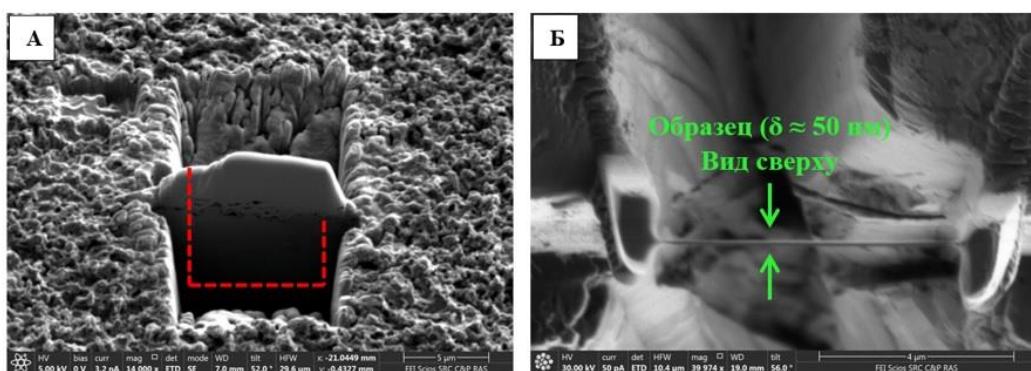
Для нанесения на медную поверхность (фольгированного диэлектрика или токопроводящего рисунка) после её модификации светочувствительных полимерных материалов использовали ламинатор RLM 419р. Экспонирование проводили с помощью УФ-отвердителя модели UltraV-C1 N. Продолжительность экспонирования подбирали с помощью 21-ступенчатого клина Штоуффера.

Прочность сцепления модифицированной медной поверхности с эпоксидной смолой, фоторезистом или паяльной маской определяли в соответствии с ГОСТ 32299-2025 методом нормального отрыва (метод грибков) с помощью цифрового адгезиметра PosiTTest AT-A.

Прочность сцепления модифицированной поверхности электролитической фольги с препретом определяли в соответствии с ГОСТ 26246.0-89.

Морфологию сформированной поверхности исследовали с применением сканирующего электронного микроскопа Thermo Fisher Scientific Quattro C.

Толщину и элементный состав металлоорганического слоя определяли на тонком (50 нм) срезе, перпендикулярном поверхности, размером 5×8 мкм с помощью просвечивающего электронного микроскопа FEI Osiris. Пробоподготовку образца проводили с помощью фокусированного ионного пучка (ФИП) с использованием двулучевого растрового электронного микроскопа FEI Scios. Для этого на поверхности адгезионного слоя с помощью ионного пучка сформировали трапециевидные углубления по обе стороны от участка поверхности, предварительно защищенного слоем платины (рисунок 1 А), далее сформированную пластину – ламеллу «надрезали» (красная пунктирная линия) пучком ионов галлия по периметру (рисунок 1 А), извлекли с помощью микроманипулятора, перенесли на специальную сетку и провели полировку поверхности пучком ионов до снижения толщины до ~50 нм (рисунок 1 Б).



А – формирование трапециевидных углублений по обе стороны от защитного слоя и «подрезание» по периметру (красные пунктирные линии);

Б – полировка образца сфокусированным ионным пучком

Рисунок 1 – СЭМ-изображения ламеллы на различных этапах изготовления

Для определения толщины шероховатого слоя использовали поперечные микрошлифы, которые изготавливали с помощью шлифовально-полировального станка Alpha-600.

Скорость травления меди в исследуемых растворах определяли гравиметрическим методом.

Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата Autolab PGSTAT302N.

В качестве объектов сравнения выбраны применяемые на отечественных производствах ПП растворы зарубежных аналогов компаний Atotech (Германия) и J-Kem International (Швеция), используемые для процессов формирования адгезионных слоёв на поверхности меди на различных стадиях изготовления МПП.

В третьей главе описаны объекты исследований, приведены и обсуждены результаты экспериментов.

Разработка композиций для формирования адгезионного слоя на поверхности ТПР внутренних слоёв МПП перед прессованием

Формирование шероховатого адгезионного слоя

Процесс модификации поверхности меди с целью увеличения адгезии внутренних слоёв МПП заключается в микротравлении медной поверхности с образованием шероховатого адгезионного слоя. Согласно литературным данным, растворы микротравления поверхности меди внутренних слоёв МПП перед прессованием содержат серную кислоту, окислитель и органические добавки (ингибиторы коррозии меди, ПАВ).

Определены интервалы концентраций серной кислоты и окислителя (пероксида водорода) в растворе микротравления, в которых достигается высокая шероховатость поверхности при минимальном количестве стравившейся меди: 80-100 г/л серной кислоты и 13-15 г/л пероксида водорода. В качестве добавок были исследованы *бензотриазол*, *триазол*, *имидазол* и др. азотсодержащие соединения и установлено, что наиболее подходящим для достижения поставленной цели является бензотриазол (БТА), поскольку в его присутствии в растворе (в сочетании с хлорид-ионами) удается увеличить истинную площадь поверхности относительно исходной на 50% при концентрации БТА в модифицирующем растворе 7-9 г/л. Примерно такого же увеличения истинной площади поверхности удается добиться при использовании лучших зарубежных аналогов.

При исследовании влияния состава раствора и параметров процесса на скорость травления меди в растворе, содержащем серную кислоту и пероксид водорода, был установлен неожиданный факт существенного замедления скорости травления меди при введении в раствор небольшого количества хлорид-ионов. Как видно из приведенных на рисунке 2 результатов, при введении в раствор 20 мг/л хлорид-ионов скорость процесса

снижается на порядок и далее не меняется с возрастанием концентрации хлорид-ионов до 500 мг/л. При дальнейшем увеличении концентрации хлорид-ионов в растворе скорость травления меди начинает возрастать и только после превышения концентрации хлорид-ионов в растворе 17 г/л начинает превосходить скорость травления меди в отсутствие в растворе хлорид-ионов.

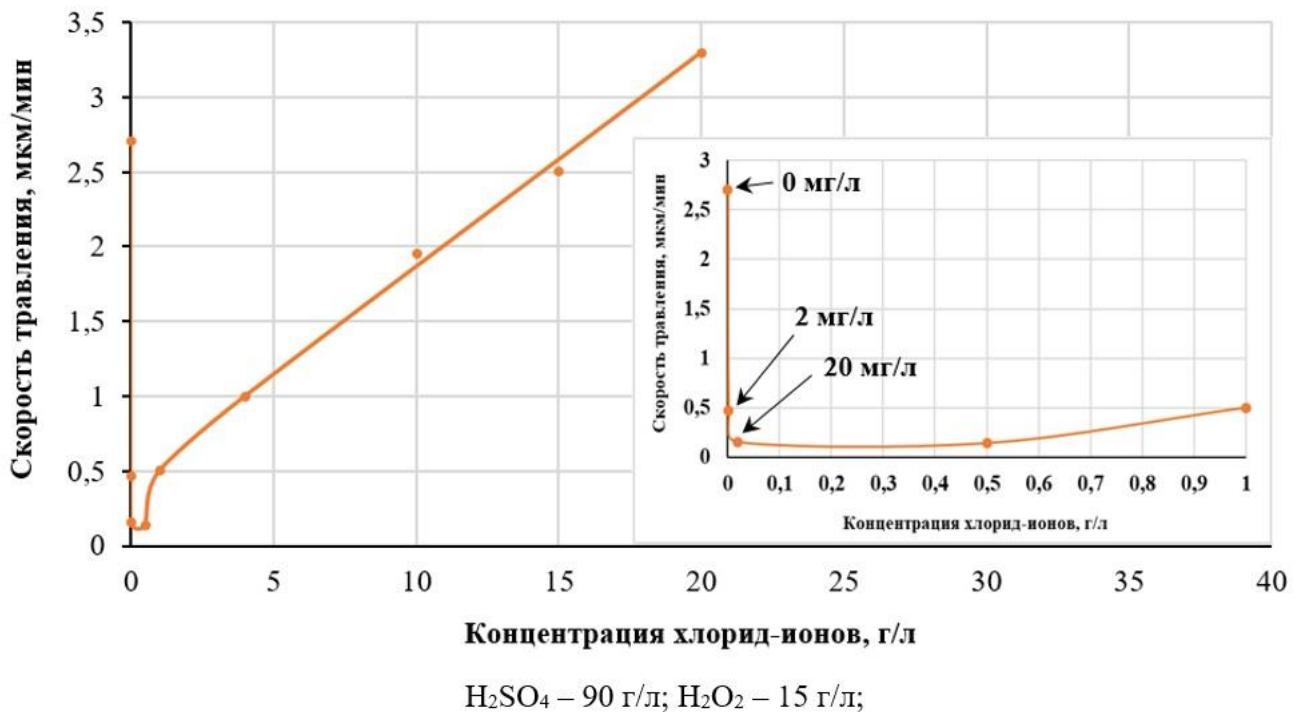


Рисунок 2 – Зависимость скорости травления меди от концентрации хлорид-ионов в растворе микротравления

Снижение скорости травления меди при введении в раствор небольших количеств хлорид-ионов (до 500 мг/л) м. б. связано с образованием труднорастворимой пленки соединений одновалентной меди с хлорид-ионами. Дальнейшее увеличение содержания хлорид-ионов приводит к увеличению скорости травления меди, что, по-видимому, является следствием увеличения растворимости пленки из-за образования водорастворимых комплексов одновалентной меди с хлорид-ионами при избытке последних в растворе. Введение БТА в сильнокислый раствор травления при малых концентрациях хлорид-ионов, вероятно, препятствует образованию пассивной пленки хлорида одновалентной меди за счет конкурирующей реакции взаимодействия БТА с ионами меди, что приводит к увеличению скорости ее травления (рисунок 3). При увеличении концентрации хлорид-ионов (свыше 0,5 г/л) в растворе, содержащем БТА, происходит самое значительное снижение скорости растворения меди, что, вероятно, является следствием образования в этих условиях наиболее устойчивой металлоорганической пленки на медной поверхности.

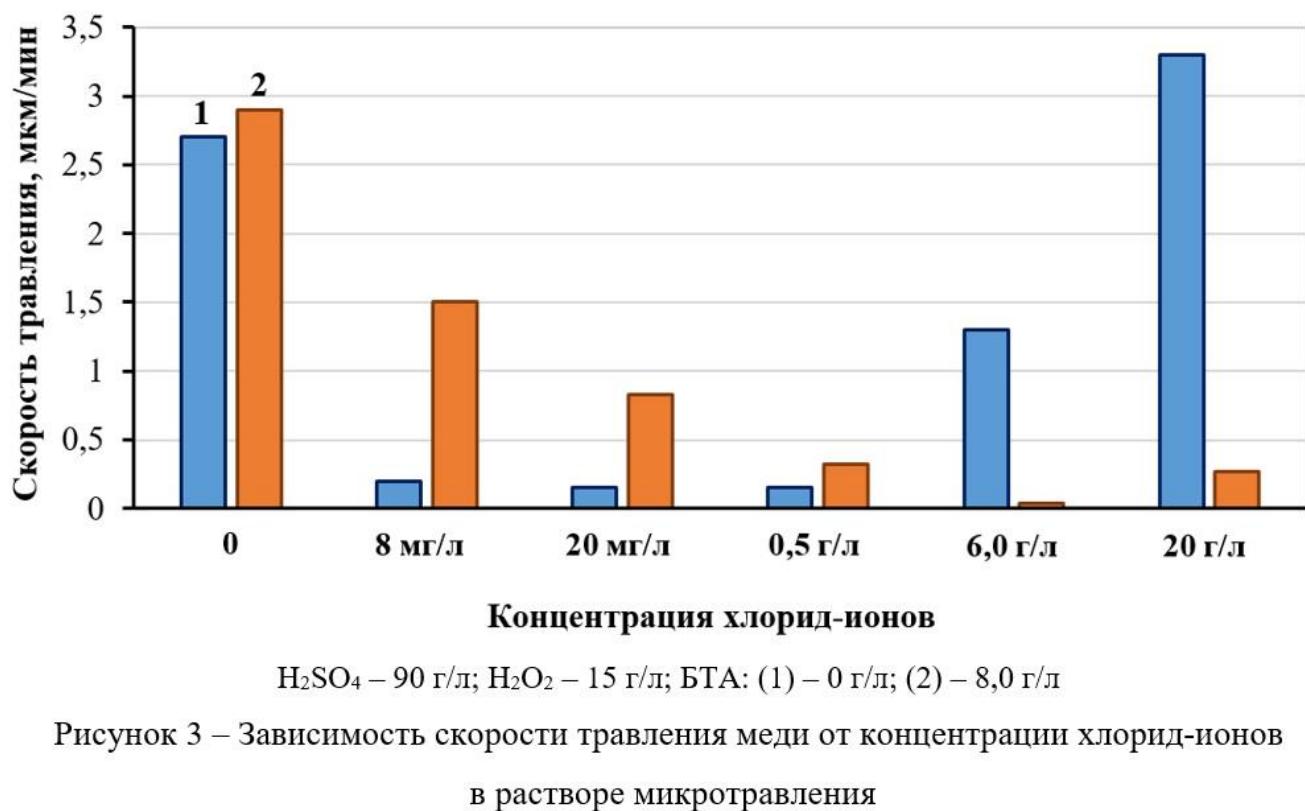


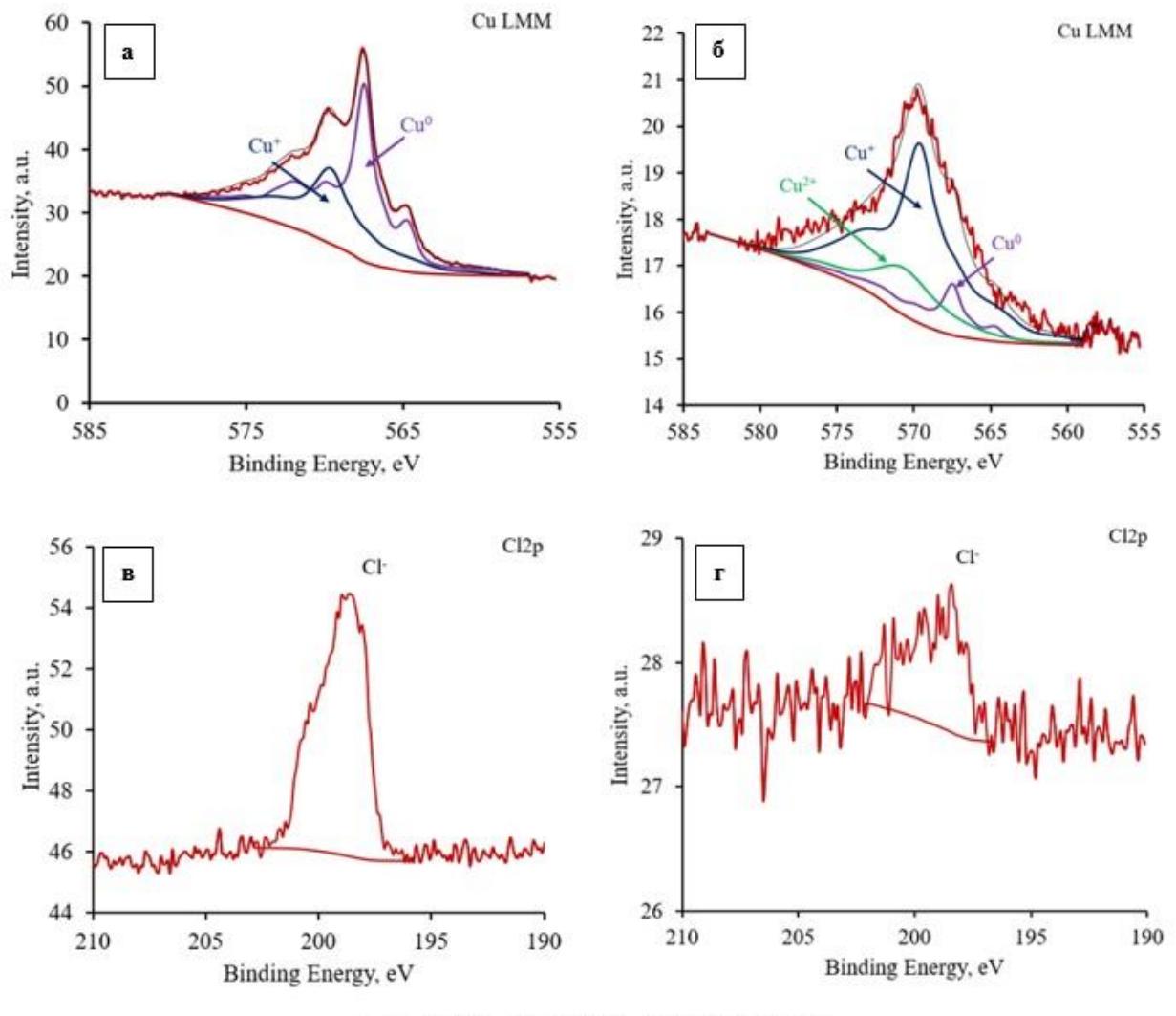
Рисунок 3 – Зависимость скорости травления меди от концентрации хлорид-ионов в растворе микротравления

Следует отметить, что введение БТА в раствор, не содержащий хлорид-ионов, приводит к некоторому возрастанию скорости травления меди, что может быть связано с ускорением в сильнокислой среде в присутствии пероксида водорода процесса окисления одновалентной меди до двухвалентной.

Вышеизложенные предположения согласуются с результатами РФЭС, приведенными на рисунке 4. Как видно из индивидуальных РФЭ спектров меди, в поверхностном слое, сформированном в отсутствие бензотриазола в растворе с малым содержанием хлорид-ионов, идентифицируются только ионы одновалентной меди, а при введении в него БТА в поверхностном слое обнаруживаются ионы как одновалентной, так и двухвалентной меди. При этом содержание хлора в поверхностном слое снижается на порядок (рисунок 4 г), что подтверждает предположение о том, что БТА препятствует образованию пассивной пленки хлорида одновалентной меди за счет конкурирующей реакции его взаимодействия с ионами меди.

Как видно из приведенных на рисунке 5 СЭМ-изображений, на поверхности, модифицированной в растворе, содержащем серную кислоту и пероксид водорода, происходит некоторое развитие поверхности: параметр RS_m снизился с 6,1 до 5,5 мкм при сохранении неизменным значения Ra (рисунок 5 б). При введении в этот раствор хлорид-ионов (рисунок 5 в) развития микрорельефа практически не происходит (RS_m 6,5 мкм),

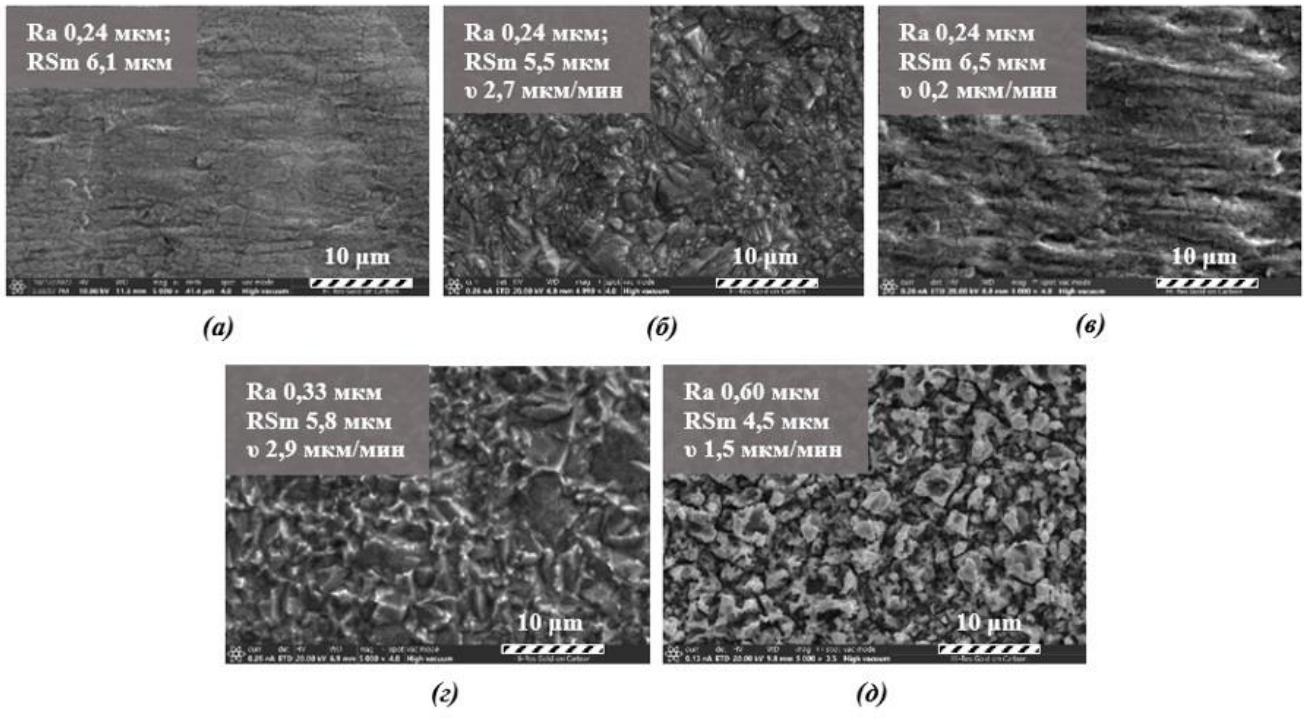
по-видимому, из-за снижения примерно на порядок скорости травления меди. Введение в раствор травления БТА (рисунок 5 г) привело к снижению RS_m до 5,8 мкм и росту параметра Ra в полтора раза, что свидетельствует о заметном развитии микрорельефа при высокой скорости травления меди (2,9 мкм/мин). Наиболее развитая структура поверхности формируется при совместном введении в раствор бензотриазола и хлорид-ионов (рисунок 5 д), что отразилось на характеристиках микрорельефа: RS_m снижается до 4,5 мкм, а параметр Ra увеличился более, чем в 2 раза, при этом скорость травления меди примерно в 2 раза ниже, чем в исходном растворе (в отсутствие добавок). Развитие микрорельефа в присутствии в растворе Cl^- и БТА (рисунок 5 г, д), вероятно является следствием преимущественной адсорбции БТА по границам зерен кристаллов, где он в сильнокислой среде ускоряет процесс травления меди.



а, в – H_2SO_4 90 г/л; H_2O_2 15 г/л; Cl^- 8 мг/л

б, г – H_2SO_4 90 г/л; H_2O_2 15 г/л; Cl^- 8 мг/л; БТА 8 г/л

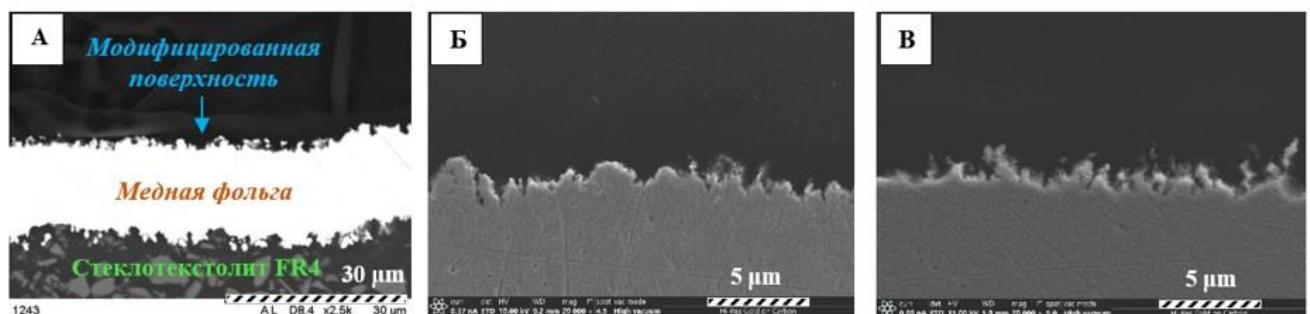
Рисунок 4 – Индивидуальные РФЭ спектры меди (а, б) и хлора (в, г) в адгезионном слое на модифицированной медной поверхности



а – необработанная поверхность; б – 0 г/л бензотриазола, 0 мг/л Cl^- ;
в – 0 г/л бензотриазола, 8 мг/л Cl^- ; г – 8 г/л БТА, 0 мг/л Cl^- ; д – 8 г/л БТА, 8 мг/л Cl^-

Рисунок 5 – СЭМ-изображения поверхности образцов (х5000), обработанных в растворах микротравления с различной концентрацией бензотриазола и хлорид-ионов

На приведенных на рисунке 6 фотографиях поперечных шлифов образцов видно, что толщина шероховатого слоя, сформированного в разработанном растворе (2,54 мкм) сопоставима с толщиной слоя, сформированного в растворе зарубежной композиции (2,46 мкм).



А, Б – разработанный раствор; В – зарубежный аналог

Рисунок 6 – СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов, обработанных в различных растворах модификации

В литературе встречается предположение о возможности формирования на сформированной в таких растворах шероховатой поверхности меди тонкого металлоорганического слоя.

Из приведенных на рисунке 7 результатов исследования ламеллы (полученной согласно вышеописанной методике) на просвечивающем микроскопе видно, что на поверхности шероховатого слоя формируется металлоорганический слой – слой (толщиной $\sim 250 \text{ \AA}$), в составе которого идентифицированы N, Cu, C.

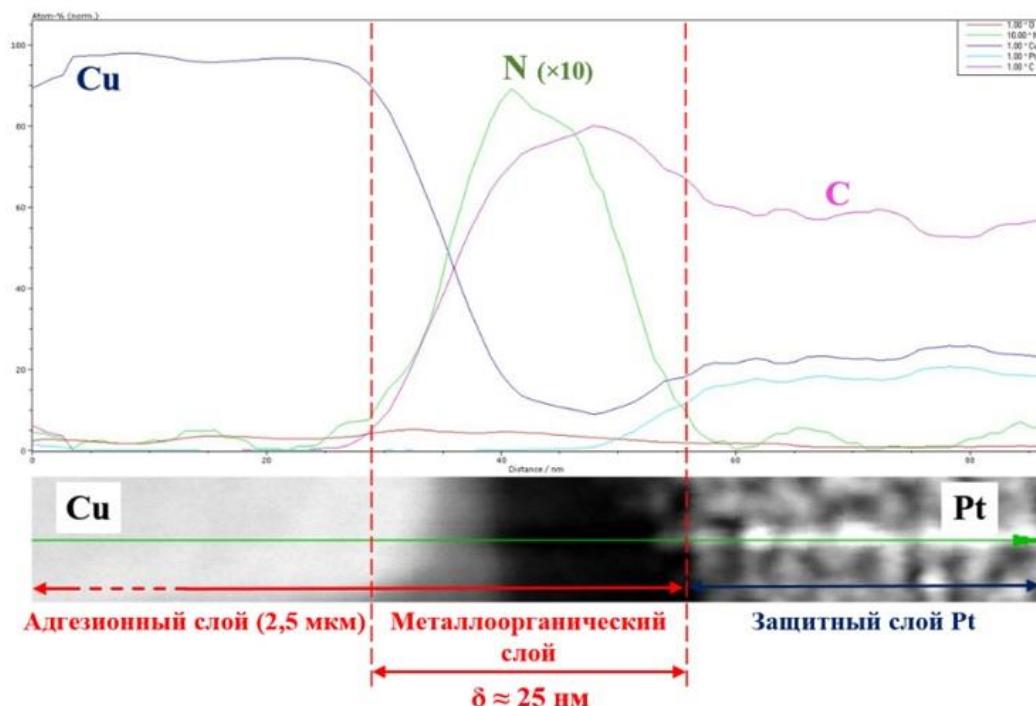


Рисунок 7 – Распределение элементов по толщине адгезионного слоя

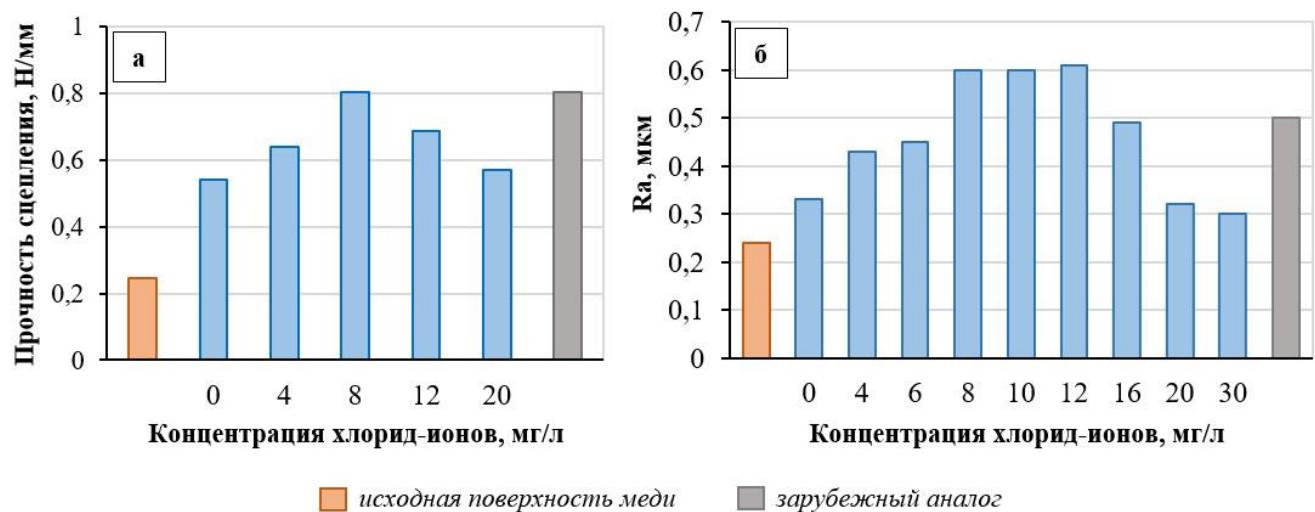
Таким образом, впервые экспериментально подтверждено, что в процессе модификации медной поверхности в растворе, содержащем серную кислоту, пероксид водорода, бензотриазол и хлорид-ионы, наряду с развитием микрорельефа медной поверхности, на ней формируется металлоорганический слой толщиной 200-300 \AA , основными компонентами которого являются соединения Cu, C, N.

Исследовано влияние концентрации хлорид-ионов в модифицирующем растворе на функциональные характеристики адгезионного слоя, в т.ч. адгезию, шероховатость, осыпаемость, коррозионную стойкость.

В ходе этих экспериментов была выявлена взаимосвязь цвета формирующегося покрытия и его функциональных характеристик и установлено, что цвет покрытия может служить критерием для экспресс-оценки качества адгезионного слоя. Для экспресс-оценки использовался параметр цветоразличия ΔE , который характеризует отклонение цветовых характеристик от характеристик эталонного образца – адгезионного слоя, обладающего оптимальным сочетанием функциональных характеристик. В качестве эталонных были

выбраны значения цветовых характеристик, полученные на образце медной фольги, обработанной по зарубежной технологии в растворе импортной композиции, используемой на отечественных предприятиях.

Установлено, что адгезионный слой, обеспечивающий максимальную адгезию с препрегом, формируется при концентрации хлорид-ионов ~ 8 мг/л (рисунок 8 а). Следует отметить, что адгезионный слой, сформированный в растворе, содержащем 8-12 мг/л хлорид-ионов обладает наиболее развитым микрорельефом (рисунок 8 б), однако при концентрации 12-20 мг/л формируется менее компактный слой, о чем свидетельствуют данные по осыпаемости (таблица 1).



H_2SO_4 90 г/л, H_2O_2 15 г/л, БТА 8 г/л; t 35 °C, τ 75 с

Рисунок 8 – Зависимость прочности сцепления (а) и шероховатости (б) адгезионного слоя от концентрации хлорид-ионов в растворе модификации

Таблица 1 – Зависимость характеристик адгезионного слоя от концентрации хлорид-ионов в растворе модификации (H_2SO_4 90 г/л, H_2O_2 15 г/л, БТА 8 г/л; t 35 °C, τ 75 с)

Характеристики	Концентрация Cl^- , мг/л								Заруб. аналог
	6	7	8	10	12	16	20	22	
Цветоразличие ΔE	7,7	4,5	2,5	2,0	1,6	7,0	14,3	17,9	0
Относительная осыпаемость v	0,28	0,48	1,00	1,17	3,2	1,87	1,28	0,49	1
Коррозионная стойкость, с	10	17	25	24	24	15	10	5	25

Как следует из приведенных в таблице 2 данных, адгезионный слой, обладающий оптимальными характеристиками, формируется в растворе при концентрации бензотриазола 7-8 г/л.

Таблица 2 – Зависимость характеристик адгезионного слоя от концентрации бензотриазола в растворе модификации (H_2SO_4 90 г/л, H_2O_2 15 г/л, Cl^- 8 мг/л; t 35 °C, τ 75 с)

Характеристики	Концентрация бензотриазола, г/л										Зар. аналог
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Цветоразличие ΔE	35,7	30,5	21,6	14,8	9,0	3,7	2,5	2,5	4,7	6,4	0
Относительная осыпаемость v	0,72	1,05	1,18	2,94	2,14	1,49	1,15	1,00	0,69	0,28	1
Коррозионная стойкость, с	2	5	7	10	15	20	25	25	19	15	25



Рисунок 9 – Фотографии поверхности адгезионного слоя, сформированного в растворе микротравления с различной концентрацией бензотриазола

Таким образом, установленные зависимости скорости травления, шероховатости медной поверхности, а также прочности её сцепления с диэлектриком от концентрации хлорид-ионов и бензотриазола в растворе травления позволяют регулировать шероховатость адгезионного слоя с целью обеспечения максимальной прочности сцепления с диэлектриком при минимальной скорости травления меди, что было реализовано в разработанной технологии микротравления.

При обработке в производственных условиях больших образцов (с большей площадью) была выявлена разнотонность поверхности, которая проявлялась в виде чередующихся полос с различающимися цветовыми характеристиками. Устранить данный эффект удалось путем введения в модифицирующий раствор водорастворимого полимера из класса полиалкиленгликолей (ВП) в концентрации 3-7 г/л.

Таким образом, разработанный раствор, содержащий H_2SO_4 80-100 г/л, H_2O_2 13-15 г/л, Cl^- 8-9 мг/л, БТА 7-8 г/л, ВП (3-7 г/л), позволяет при продолжительности процесса 60-75 с и температуре раствора 35-40 °C сформировать на медной поверхности ТПР адгезионный шероховатый слой, не уступающий по функциональным характеристикам лучшим мировым аналогам.

В современных технологиях подготовки поверхности меди токопроводящего рисунка внутренних слоёв к прессованию перед стадией модификации проводят стадию

кондиционирования медной поверхности. Кондиционирование проводится с целью предотвращения попадания загрязняющих веществ в раствор модификации. Кроме того, как показали эксперименты, предварительное кондиционирование способствует равномерности и сплошности формирующегося на стадии модификации адгезионного слоя. Из литературы известно, что основным компонентом кондиционирующего раствора является тот же ингибитор коррозии, что и в растворе модификации. Был исследован ряд соединений в качестве растворителя для БТА в водной среде и разработан кондиционирующий раствор, содержащий 0,5 г/л бензотриазола и 2 г/л изопропанола, обработка в котором медной поверхности при температуре 25-40°C в течение 60-120 с способствует стабильности работы раствора на последующей стадии её модификации.

Формирование адгезионного слоя на поверхности ТПР внутренних слоев СВЧ ПП

Разработанный раствор непригоден для формирования адгезионного слоя на ТПР внутренних слоёв СВЧ плат. В случае высокочастотных сигналов требуемая прочность сцепления внутренних слоев не должна обеспечиваться за счет формирования развитого микрорельефа медной поверхности ТПР во избежание потерь мощности проходящего по нему СВЧ сигнала.

Согласно немногочисленным литературным сведениям одним из возможных способов решения этой задачи является обработка в растворах органосиланов, поскольку органосиланы могут связываться как с имеющимися на поверхности металла оксидами и гидроксидами металлов, так и с функциональными группами полимерного связующего препрега. Предварительные исследования выявили возможность повышения адгезии поверхности ТПР с препрегом обработкой в растворах органических силанов с винильной функциональной группой (R_s1) и с аминогруппой (R_s2) после предварительной подготовки поверхности различными способами в соответствии со схемами, приведенными на рисунке 10. Приведенные варианты обработки были опробованы как на медной поверхности, так и на поверхности нанесенного на медный ТПР тонкого ($\delta = 0,06-0,09$ мкм) иммерсионного оловянного покрытия.

Следует отметить, что после модификации медной поверхности по приведенным схемам параметры шероховатости поверхности сопоставимы с параметрами исходной поверхности медной фольги, т.е. её микрорельеф в процессе обработки не развивается.

Как видно из приведенных на рисунке 11 данных, наиболее высокие значения адгезии удалось получить после двухстадийной обработки, включающей стадии

иммерсионного оловянирования с последующей обработкой в растворе, содержащем 8-12 г/л R_s2 и 15 г/л персульфата калия (pH = 2).

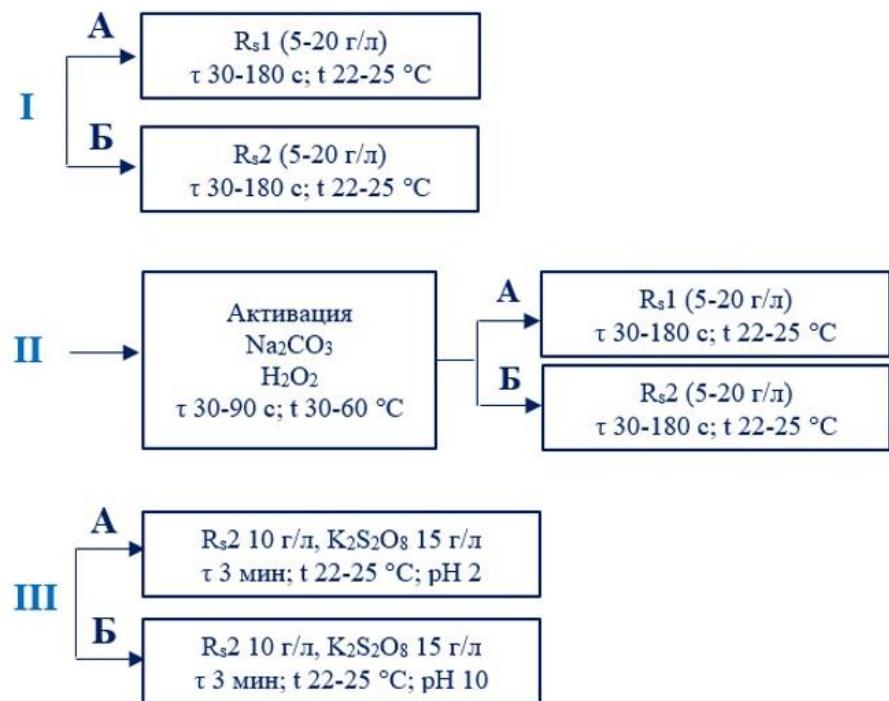


Рисунок 10 – Схема вариантов обработки поверхности металлов

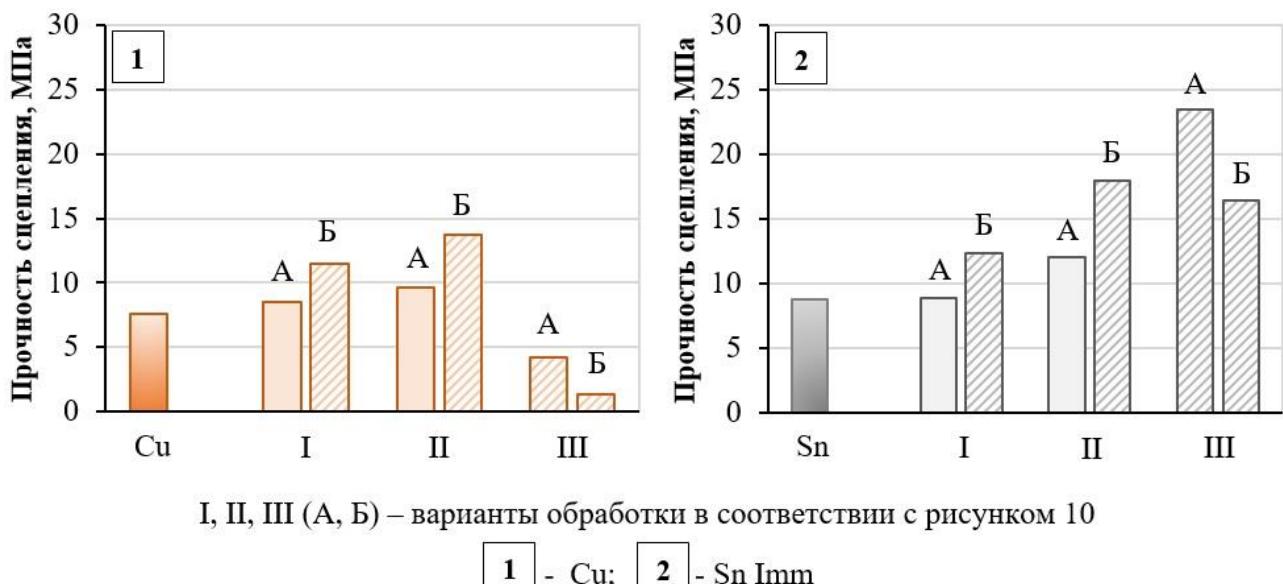
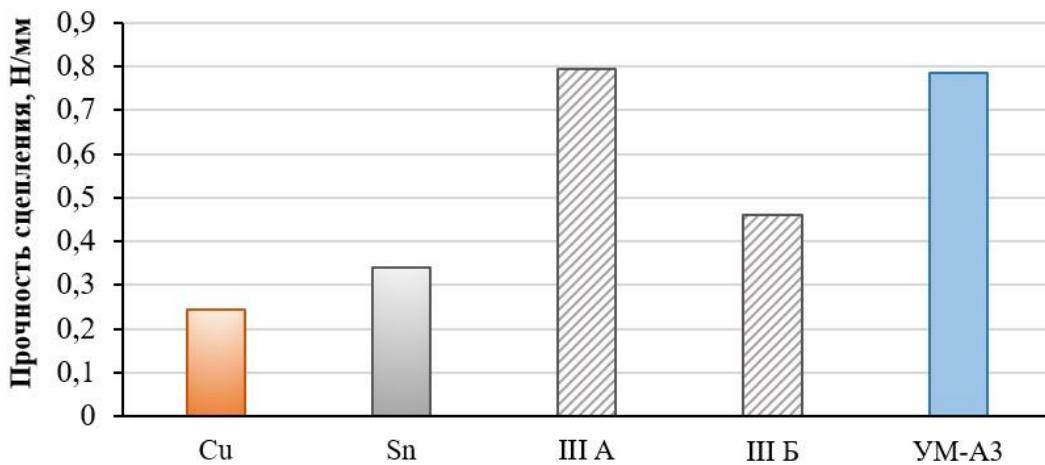


Рисунок 11 – Прочность сцепления эпоксидного слоя (метод нормального отрыва) с различным образом модифицированной поверхностью меди

Производственные испытания методом отрыва полоски фольги в соответствии с ГОСТ 26246.0-89 образцов с модифицированной поверхностью фольги показали, что

адгезионный слой, сформированный в процессе двухстадийной обработки электролитической медной фольги, включающем стадии иммерсионного оловянирования с последующей обработкой в растворе силана Rs2 и персульфата калия (рН 2), обеспечивает прочность сцепления с препрегом $\sim 0,8$ Н/мм, что сопоставимо со значениями адгезии для металлоорганического слоя низкочастотных плат (рисунок 12).



III А, III Б – варианты обработки иммерсионного олова в соответствии с рисунком 10;

УМ-А3 – металлоорганический шероховатый слой

Рисунок 12 – Прочность сцепления эпоксидного слоя с различным образом модифицированной поверхностью меди (метод отрыва полоски фольги)

Подготовка медной поверхности к нанесению светочувствительных полимерных материалов

Адгезионные слои под фоторезист и паяльную маску не формируют в растворах модификации поверхности ТПР внутренних слоев, поскольку поверхность, на которую они наносятся должна быть менее шероховатой, чтобы не возникало сложностей при последующем удалении полимерных покрытий.

В современных зарубежных технологиях формирования адгезионного слоя перед нанесением светочувствительных материалов используются растворы микротравления, содержащие кислоту и окислитель, причем чаще всего перед нанесением фоторезиста используются растворы на основе серной кислоты, а перед нанесением паяльной маски – на основе органических кислот. Это обусловлено различиями кристаллической структуры электролитической медной фольги и гальванически дорощенной меди ТПР, которые хорошо видны на приведенных на рисунке 13 фотографиях.

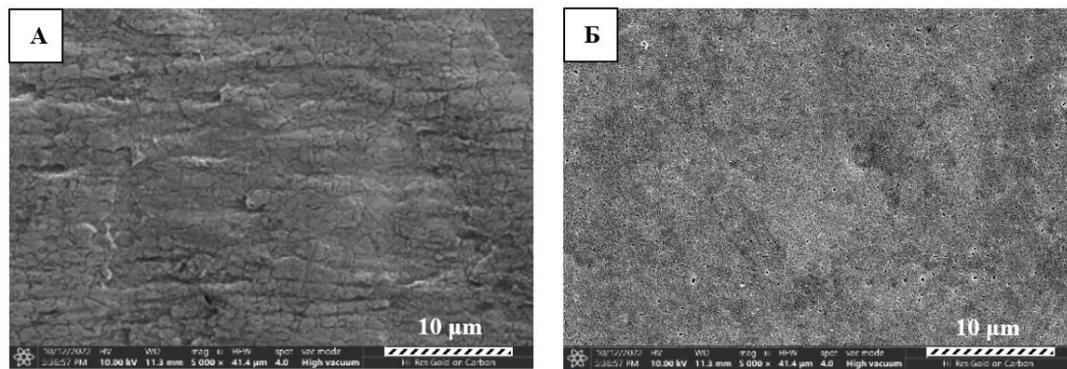


Рисунок 13 – СЭМ-изображения (х5000) поверхности медной фольги фольгированного диэлектрика (А) и гальванически дорощенной меди ТПР (Б)

Разработка универсальных растворов, пригодных для подготовки поверхности перед нанесением фоторезиста и паяльной маски, является актуальной задачей, причем, с учетом оборудования и возможностей российских производителей, востребованы процессы на основе как неорганической, так и органической кислот.

С учетом литературных сведений были составлены растворы микротравления, содержащие кислоту (неорганическую или органическую), окислитель (пероксида водорода, персульфата калия) и хлорид-ионы.

Следует отметить, что в соответствии с ГОСТ Р 53432-2009 после нанесения светочувствительных материалов на заготовке *не должно наблюдаться отслоений*, однако, значения прочности сцепления фоторезиста и паяльной маски с поверхностью меди нормативно-технической документацией не регламентируются. В связи с этим при разработке технологии микротравления ориентировались на характеристики покрытий и параметры процессов лучших мировых производителей: продолжительность обработки 30-180 с; средняя глубина травления 0,7-1,5 мкм; температура раствора \sim 35 °C, а прочность сцепления обработанной поверхности меди с сухим пленочным фоторезистом \sim 6,5 МПа, с паяльной маской \sim 10,5 МПа.

Приведенные на рисунке 14 зависимости прочности сцепления фоторезиста с модифицированной поверхностью фольгированного диэлектрика (этап формирования ТПР внутренних слоев МПП), позволили определить рабочие диапазоны концентраций компонентов раствора, при которых прочность сцепления не ниже характеристики зарубежного аналога (6,5 МПа), но не превышает 7,5 МПа. Экспериментально было установлено, что при значениях прочности сцепления фоторезиста с обработанной медной поверхностью фольгированного диэлектрика, превышающих 7,5 МПа, на стадии

проявления часть фоторезиста остается на поверхности, что может вызвать проблемы на последующей стадии травления меди с пробельных мест.

Исследовано влияние состава раствора и параметров процесса микротравления на характеристики адгезионного слоя. Наилучшие результаты по адгезии с *фоторезистом* получены при обработке в растворе, содержащем (г/л): серную кислоту 80-100; пероксид водорода 15-17; гетероциклическое азотсодержащее соединение (A_1) 2-3 мг/л; хлорид-ионы 1-3 мг/л; ионы меди 5-40 (рисунок 14).

Разработанный сернокислый раствор, как показали эксперименты, может быть использован и для микротравления медной поверхности перед нанесением паяльной маски при увеличении глубины травления до 1,0-1,5 мкм за счет увеличения продолжительности процесса до 1,5-2,0 минут и/или повышения температуры до 40 °С. Прочность сцепления паяльной маски с медной поверхностью ТПР в этом случае составляет 10,5-11,0 МПа.

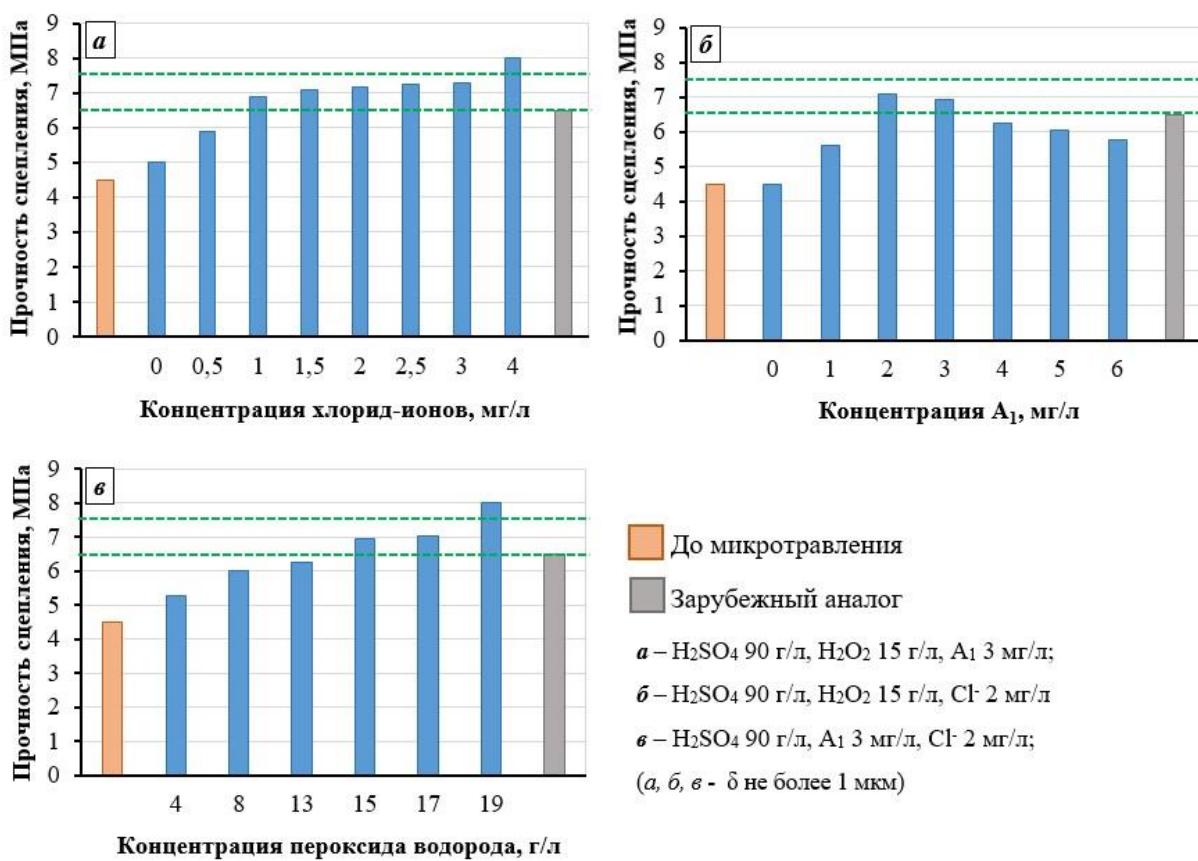
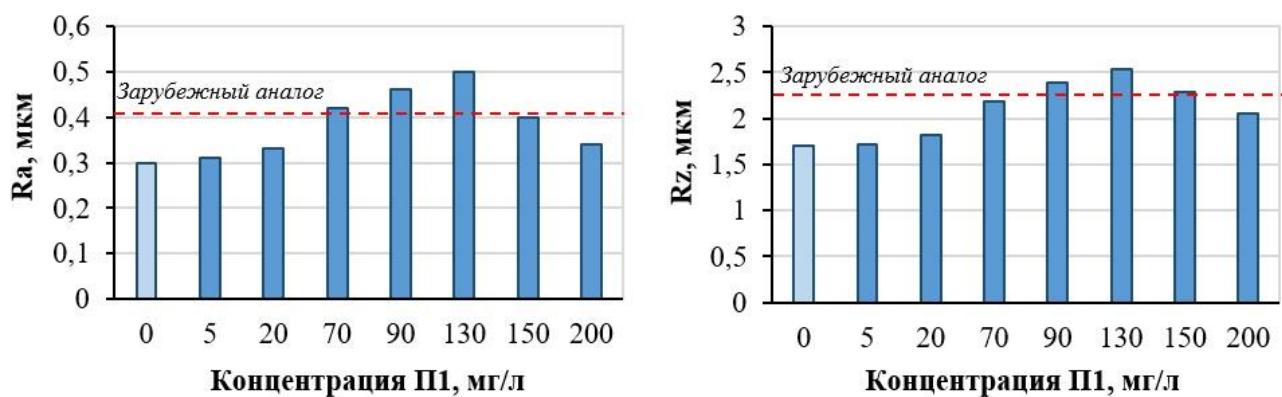


Рисунок 14 – Зависимость прочности сцепления сухого пленочного фоторезиста с поверхностью медной электролитической фольги от состава раствора микротравления

При использовании в составе раствора микротравления органической кислоты введения в состав раствора окислителя не требуется. Травление меди в растворах органических кислот протекает по реакции контрдиспропорционирования, т.е. металлическая медь реагирует с соединением двухвалентной меди с образованием

соединения одновалентной меди, которая далее окисляется растворенным кислородом барботирующего воздуха до двухвалентного состояния. Были исследованы растворы на основе муравьиной, лимонной и уксусной кислот и установлено, что наиболее развитый микрорельеф формируется в растворе, содержащем муравьиную кислоту 80-100 г/л, хлорид меди (II) 43-63 г/л, хлорид натрия 22-31 г/л, NaOH до pH 3,0-3,5. Однако параметры шероховатости микрорельефа, формирующегося в этих условиях на поверхности медной электролитической фольги, уступают характеристикам выбранного объекта сравнения (рисунок 15). Исследовано влияние ряда добавок (БТА, полиакриламида, полиэтилениминов разветвленного строения, бинарно-сополимеризованного полимера четвертичного аммония и др.) на шероховатость формирующейся поверхности и установлено, что при введении в раствор бинарно-сополимеризованного полимера четвертичного аммония (П1) в концентрации 70-150 мг/л (рисунок 15) параметры шероховатости формирующегося адгезионного слоя сопоставимы с параметрами зарубежного аналога. Прочность сцепления модифицированной медной поверхности электролитической фольги с сухим пленочным фоторезистом составляет $\sim 7,2$ МПа.



Базовый раствор, г/л: HCOOH 80 г/л; CuCl₂ 43 г/л; NaCl 31 г/л; pH 3,0;

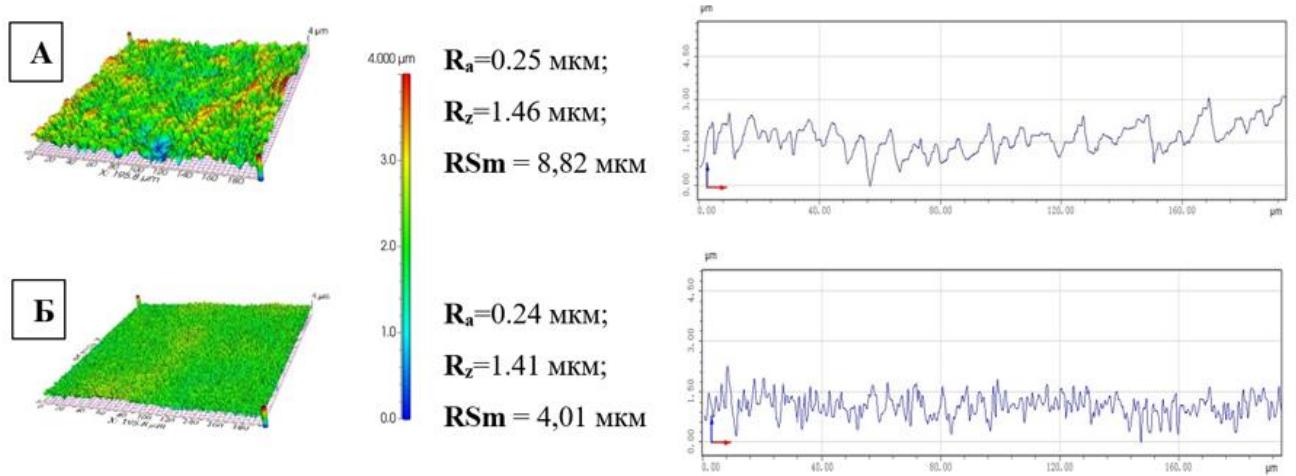
τ 180 с; t 22-25 °C; δ 1 мкм

Рисунок 15 – Зависимость параметров шероховатости поверхности медной электролитической фольги от концентрации П1 в растворе микротравления

При использовании раствора на основе муравьиной кислоты для микротравления поверхности гальванически дорощенной меди ТПР параметры шероховатости R_a и R_z , как видно из приведенных на рисунке 16 данных, практически не изменяются по сравнению с характеристиками исходной поверхности.

Удельная площадь поверхности в данном случае увеличивается не за счет высоты элементов профиля, а за счет уменьшения расстояния между ними, о чем

свидетельствует двукратное снижение параметра RS_m . Относительное увеличение площади поверхности, определенное с помощью лазерного сканирующего микроскопа, составляет 64%. Это обеспечивает прочность сцепления с сухой пленочной паяльной маской на уровне 11,5-12,0 МПа.



НСООН 80-100 г/л; $CuCl_2$ 43-63 г/л; $NaCl$ 22-31 г/л; П1 70-150 мг/л; pH 3,0-3,5

Рисунок 16 – 3D-изображения, профилограммы и параметры шероховатости поверхности гальванически дорощенного медного покрытия ТПР ($\delta = 25$ мкм)
до (А) и после (Б) микротравления

Разработан универсальный раствор микротравления, содержащий муравьиную кислоту 80-100 г/л, хлорид меди (II) 43-63 г/л, хлорид натрия 22-31 г/л, П1 70-150 мг/л, при pH 3,0-3,5, обработка в котором позволяет сформировать развитый микрорельеф поверхности как фольгированного диэлектрика, так и гальванически дорощенного медного покрытия ТПР при глубине травления не более 1 мкм.

Четвертая глава посвящена разработке технологических процессов подготовки поверхности меди с целью обеспечения адгезии внутренних слоев МПП, а также полимерных функциональных покрытий ПП.

Определены рабочие диапазоны концентраций разработанных композиций, а также режимных параметров для каждой из стадий подготовки поверхности меди перед прессованием и нанесением фоточувствительных полимерных пленок. Разработаны и протестированы режимы корректировки рабочих растворов для подготовки внутренних слоев МПП к прессованию (композиции УМ-А) и подготовки поверхности фольгированного диэлектрика к нанесению фоторезиста и паяльной маски (композиции УМ-Ф) в процессе их эксплуатации с использованием в качестве корректирующих растворов соответствующих концентратов.

На рисунке 17 и 18 представлены технологические схемы разработанных процессов обработки поверхности заготовок ПП.

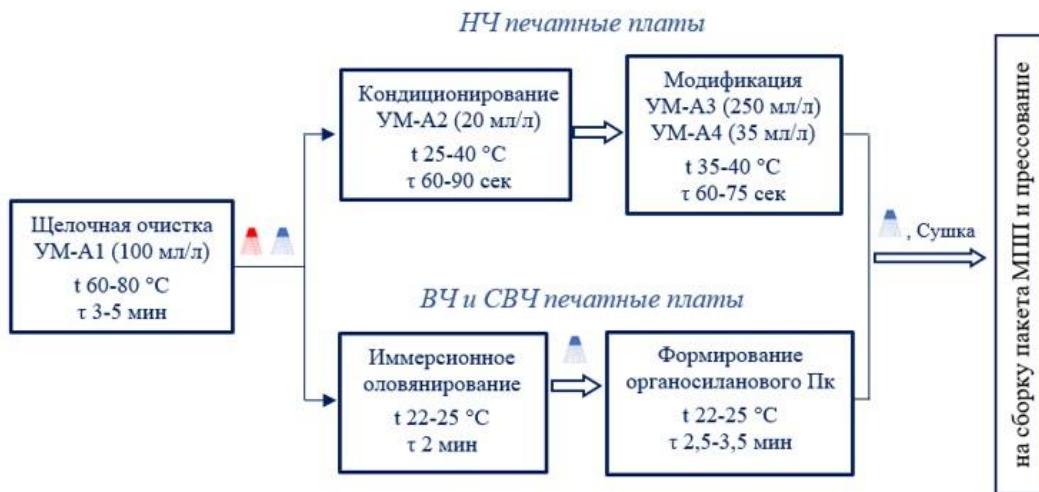


Рисунок 17 – Схема технологического процесса подготовки ТПР внутренних слоёв МПП к прессованию



Рисунок 18 – Схема технологического процесса подготовки поверхности меди к нанесению фоторезиста и паяльной маски

Разработанные технологические процессы успешно протестированы в цехе печатных плат на АО «НИЦЭВТ», получен акт испытаний и рекомендации по внедрению в производство.

Разработанная научно-техническая документация

Технические условия (ТУ), технологические инструкции (ТИ) на изготовление, технологические инструкции на применение разработанных композиций УМ-А1, УМ-А2, УМ-А3, УМ-А4, УМ-Ф1, УМ-Ф2, УМ-Ф3.

В ТИ и ТУ отражены разработанные рекомендации по составлению рабочих растворов, ведению процесса, аналитическому контролю компонентов растворов в процессе эксплуатации, по очистке сточных вод, а также правила техники безопасности при работе с композициями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. Разработана технология формирования металлоорганического адгезионного шероховатого слоя, позволяющая обеспечить прочность сцепления внутренних слоев МПП, а также композиции для её реализации (для стадий очистки, кондиционирования, модификации). Показано, что толщина формирующегося шероховатого адгезионного слоя составляет 2,5 мкм, поверхностного металлоорганического слоя - 250 Å, прочность сцепления медной поверхности с препрегом FR4 составляет 0,8 Н/мм.

2. Разработана технология формирования кремнийсодержащего адгезионного слоя, позволяющая обеспечить прочность сцепления внутренних слоев ВЧ и СВЧ МПП *без формирования развитого микрорельефа* поверхности, а также композиции для её реализации, в т.ч. для стадий очистки, активации, модификации. Показано, что при её использовании прочность сцепления медной поверхности с препрегом FR4 соответствует 0,8 Н/мм.

3. Разработаны технологии подготовки медной поверхности перед нанесением фоторезиста и паяльной маски, а также композиции для их реализации с применением универсальных растворов на основе серной или муравьиной кислот, обеспечивающие прочность сцепления медной поверхности с фоторезистом 6,5-7,5 МПа, с паяльной маской – 10,5-12,0 МПа при глубине травления 0,5-0,7 и 1,0-1,5 мкм соответственно.

4. Разработанные технологии не уступают лучшим зарубежным аналогам по технологичности и функциональным характеристикам формирующихся покрытий.

5. Установлено, что добавление хлорид-ионов в количестве 5-500 мг/л в раствор травления меди, содержащий серную кислоту и пероксид водорода, снижает скорость травления меди в 10-15 раз, а добавление в указанный раствор бензотриазола существенно снижает ингибирующее влияние хлорид-ионов, что может быть использовано для регулирования шероховатости адгезионного слоя с целью обеспечения максимальной прочности сцепления с диэлектриком при минимальной скорости и глубине травления меди.

6. Показано, что в процессе обработки медной поверхности в растворе, содержащем серную кислоту, пероксид водорода, бензотриазол и хлорид-ионы, наряду с развитием микрорельефа медной поверхности, на ней формируется металлоорганический слой толщиной 200-300 Å, основными компонентами которого являются соединения Cu, C, N.

7. Установлено, что в процессе микротравления медной поверхности в растворе на основе муравьиной кислоты удельная площадь поверхности увеличивается (на 64%) не за счет увеличения высоты элементов профиля, а за счет уменьшения расстояния между ними, о чем свидетельствует двукратное снижение параметра RSm.

8. Полученные результаты могут быть использованы в производстве МПП в различных отраслях промышленности, а также для развития и совершенствования теории и практики химической обработки поверхности металлов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Grigoryan N.S. Surface preparation before chemical copper plating of holes in printed circuit boards. Part I / N.S. Grigoryan, S.A. Savitskaya, N.A. Asnis, **О.И. Bardina** [et al.] // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2022. Vol. 11, No. 4. – P. 1593-1603. – DOI 10.17675/2305-6894-2022-11-4-11 (**Scopus, Web of Science**).

2. Bardina O.I. Solution for pre-pressing surface treatment of the conductive pattern of the inner layers of multilayer printed circuit boards / **О.И. Bardina**, N.S. Grigoryan, S.A. Savitskaya, N.A. Asnis [et al.] // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2024. – Vol. 13, No. 1. – P. 460-474. – DOI 10.17675/2305-6894-2024-13-1-23 (**Scopus, Web of Science**).

3. Савицкая С.А. Подготовка медной поверхности внутренних слоев многослойных печатных плат к прессованию / С.А. Савицкая, **О.И. Бардина**, Н.С. Григорян, Н.А. Аснис [и др.] // Химическая промышленность сегодня. – 2024. – № 4. – С. 69-76 (**Chemical Abstracts**).

В материалах тезисов докладов и конференций:

1. Бардина О.И. Травление поверхности медной фольги с целью получения контролируемой шероховатой поверхности / **О.И. Бардина**, М.С. Солопчук, Д.В. Митько, С.А. Савицкая [и др.] // Инновационные материалы и технологии – 2021: материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых, Минск, 19 – 21 января 2021 года. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2021. – С. 194-195.

2. Solopchuk M.S. Conditioning and etching of the surface of printed circuit boards holes prior to metallization / Solopchuk M.S., **Bardina O.I.**, Mitko D.V., Grigoryan N.S. [et al.] // VII International Scientific Congress «INNOVATIONS 2021», Varna, Bulgaria, 21 – 24 June 2021. – P. 88-89.

3. Бардина О.И. Формирование адгезионного слоя на поверхности медной электролитической фольги / **Бардина О.И.**, Коротких И.С., Григорян Н.С., Аснис Н.А. [и др.] // материалы VI Всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы», Кемерово, 29 – 30 ноября 2022 года. – Кемерово: Кузбасский государственный технологический университет им. Т. Ф. Горбачева, 2022. – С. 104.1-104.3.

4. Бардина О.И. Раствор для формирования адгезионного шероховатого слоя на поверхности токопроводящего рисунка перед прессованием внутренних слоев многослойных печатных плат / **Бардина О.И.**, Коротких И.С., Григорян Н.С., Аснис Н.А. [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. Т. 36, № 13 (262). – С. 37-39.

5. Бардина О.И. Модификация медной поверхности с целью повышения прочности сцепления внутренних слоев многослойных печатных плат / **Бардина О.И.**, Прессакова М.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А. [и др.] // материалы I Всероссийской научной конференции с международным участием «Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии», Казань, 20 – 23 ноября 2023 года. – С. 23-24.

6. Бардина О.И. Адгезионный металлоорганический слой на поверхности токопроводящего рисунка внутренних слоев многослойных печатных плат / **Бардина О.И.**, Савицкая С.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А. [и др.] // материалы XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Сочи, 7 – 12 октября 2024 года. – Сочи: Федеральная территория «Сириус», 2024. Т. 6. – С. 94.

7. Бардина О.И. Формирование адгезионного слоя на медной поверхности внутренних слоев СВЧ плат / **Бардина О.И.**, Прессакова М.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А. [и др.] // материалы III Международной конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-катализитического осаждения и защиты металлов и сплавов», памяти чл.-корр Ю.М. Полукарова, Москва, 26 – 27 ноября 2024 года. – Москва: ИФХЭ РАН, 2024. – С. 52.