

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
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

**ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Научный руководитель:

к.х.н., доцент

Григорян Неля Сетраковна

Москва – 2025

Оглавление

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 5 |
| Глава 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ | 10 |
| 1.1 Печатная плата: определение, классификация..... | 10 |
| 1.2 Основные материалы для изготовления печатных плат | 11 |
| 1.3 Технологии изготовления печатных плат | 15 |
| 1.4 Способы формирования адгезионного слоя на медной поверхности | 23 |
| 1.4.1 Механическая подготовка поверхности | 23 |
| 1.4.2 Химическая подготовка поверхности | 25 |
| 1.4.2.1 Очистка медной поверхности | 25 |
| 1.4.2.2 Модификация поверхности меди..... | 29 |
| А. Оксидирование | 29 |
| Б. Формирование шероховатого металлоорганического слоя | 33 |
| В. Микротравление..... | 42 |
| Г. Органосилановые покрытия..... | 49 |
| Выводы из аналитического обзора литературы | 55 |
| Глава 2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ | 57 |
| 2.1 Подготовка поверхности образцов | 57 |
| 2.2 Формирование адгезионного слоя | 59 |
| 2.3 Определение скорости травления меди | 61 |
| 2.4 Электрохимические измерения..... | 61 |
| 2.5 Изучение состава покрытий с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии | 62 |
| 2.6 Анализ микрорельефа медной поверхности | 63 |
| 2.7 Исследование морфологии поверхности..... | 64 |
| 2.8 Изготовление шлифов | 64 |
| 2.9 Определение толщины и элементного состава поверхностного металлоорганического слоя | 65 |
| 2.10 Определение отклонения цветовых характеристик | 66 |

| | |
|--|-----|
| 2.11 Определение коррозионной стойкости металлоорганического слоя | 67 |
| 2.12 Определение осыпаемости металлоорганического слоя | 68 |
| 2.13 Определение прочности сцепления обработанной медной поверхности с неметаллическими материалами | 68 |
| 2.14 Определение смачиваемости поверхности | 71 |
| 2.15 Гальваническое меднение | 71 |
| 2.16 Нанесение и экспонирование светочувствительных материалов | 72 |
| 2.17 Удаление сухого пленочного фоторезиста | 72 |
| Глава 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ | 74 |
| 3.1 Исследование влияния состава растворов и режимных параметров процесса на функциональные характеристики адгезионного слоя | 74 |
| 3.1.1 Формирование адгезионного слоя на поверхности ТПР внутренних слоев перед прессованием МПП | 74 |
| 3.1.2 Кондиционирование поверхности ТПР внутренних слоев перед модификацией | 102 |
| 3.1.3 Формирование адгезионного слоя на поверхности ТПР для СВЧ ПП | 104 |
| 3.1.4 Очистка поверхности меди перед прессованием внутренних слоев МПП | 110 |
| 3.1.5 Микротравление поверхности меди перед нанесением фоторезиста и паяльной маски | 113 |
| 3.1.6 Очистка поверхности меди перед нанесением фоторезиста и паяльной маски | 129 |
| 3.1.7 Удаление фоторезиста | 133 |
| Глава 4 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ К ПРЕССОВАНИЮ И НАНЕСЕНИЮ ФОТОРЕЗИСТА И ПАЯЛЬНОЙ МАСКИ | 137 |
| 4.1 Разработанная научно-техническая документация | 141 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 142 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ | 144 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ | 145 |

| | |
|--|-----|
| ПРИЛОЖЕНИЕ А Технологические инструкции на изготовление разработанных композиций УМ..... | 158 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б Технические условия на разработанные композиции УМ . | 165 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В Акт проведения промышленных испытаний..... | 172 |

ВВЕДЕНИЕ

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 [1, 2].

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 [3].

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 [4, 5].

В современных технологиях адгезионные слои формируются за счет микротравления медной поверхности с образованием шероховатого слоя толщиной $\sim 1,5\text{--}2,5$ мкм, который обеспечивает сцепление слоев не только за счет увеличения площади поверхности контакта, но и за счет химических связей с полимерным связующим препрега [6, 7].

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 [8, 9].

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.

Глава 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Печатная плата: определение, классификация

Печатная плата представляет собой диэлектрическое основание с различными пазами, отверстиями, вырезами и системой проводников (токопроводящих металлических полосок). В зависимости от количества слоёв и расположения элементов печатные платы классифицируют на односторонние (ОПП), двухсторонние (ДПП) и многослойные (МПП).

Элементы проводящего рисунка на ОПП выполнены только с одной стороны изоляционного основания (рисунок 1.1 а). Этот тип плат прост по конструкции и экономичен в изготовлении, он применяется для монтажа устройств техники связи, блоков питания и бытовой радиоаппаратуры.

На двухсторонних ПП токопроводящий рисунок расположен на обеих сторонах изоляционного материала (рисунок 1.1 б). При этом электрическая связь между сторонами осуществляется через металлизированные сквозные отверстия. Данный тип ПП используется в системах управления и автоматического регулирования, а также в измерительной технике [1, 10].

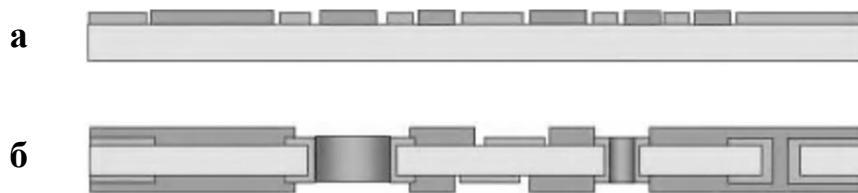


Рисунок 1.1 – а) односторонняя печатная плата; б) двухсторонняя печатная плата [10]

Увеличение плотности упаковки электронных компонентов привело к различным сложностям проектирования ПП, связанных с возникновением перекрестных помех, паразитных емкостей и недопустимых падений напряжения из-за уменьшения расстояния между параллельными сигнальными линиями. Перечисленные проблемы не могли быть полностью решены при использовании односторонних или двухсторонних ПП, что привело к необходимости изготовления многослойных печатных плат [1, 11].

Многослойная печатная плата состоит из чередующихся слоев изоляционного материала с токопроводящими рисунками на двух или более слоях, между которыми выполнены требуемые соединения (рисунок 1.2).

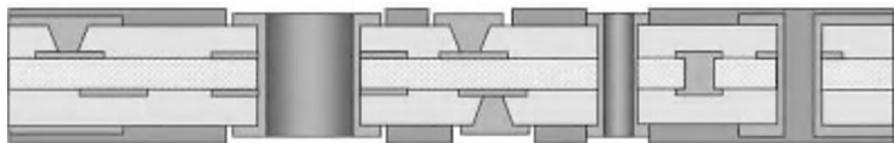


Рисунок 1.2 – Многослойная печатная плата [10]

Электрическая связь между слоями МПП осуществляется с помощью специальных объемных деталей, печатных элементов и металлизированных отверстий [12, 13]. Многослойные ПП характеризуются высокой плотностью монтажа, устойчивостью к различным механическим воздействиям, уменьшенными размерами и меньшим числом контактов. Данный вид ПП используют для различных конструкций электронно-вычислительной, космической и авиационной аппаратуры [1, 14].

1.2 Основные материалы для изготовления печатных плат

Базовым материалом для изготовления печатных плат является фольгированный (медная электролитическая фольга) с двух сторон медью диэлектрик, который представляет собой композиционный материал, состоящий из полимерного связующего и армирующего материала – бумага (гетинаксы), стеклоткань (стеклотекстолиты), кварцевые ткани, стекловолокно, арамидные волокна и др. В качестве связующего материала используются эпоксидные и фенолоформальдегидные смолы, эпоксидные композиции, например, эпоксифениленоксид (РРО, epoxy-polyphenylene oxide) – продукт сополимеризации эпоксидной смолы с фениленоксидом, бисмалеимид триазин (ВТ – Bismaleimide Triazine), полиимиды и др. [15].

Тип обозначения базовых материалов зависит от природы армирующего материала и полимерного связующего и физических и механических свойств диэлектрического основания (температуры стеклования, прочности, гибкости,

термостойкости, огнеупорности и т.п.). Выбор диэлектрика основывается на условиях эксплуатации ПП и требований к ее характеристикам [16]. Наиболее распространенным базовым материалом для изготовления жестких печатных плат является фольгированный стеклотекстолит типа FR-4 (стеклоткань, пропитанная эпоксидной смолой).

Для фольгирования диэлектрического основания используют медную электролитическую фольгу, полученную электроосаждением меди из сернокислого электролита на вращающийся отполированный барабан, изготовленный из титана или нержавеющей стали. В зависимости от конструктивных особенностей производимых ПП используют фольгу различной толщины (5, 9, 12, 17, 26, 35, 50 мкм). В соответствии со стандартом IPC-4562 [17] минимальная чистота электролитической медной фольги (без обработки) для производства печатных плат должна составлять 99,8 %.

К основным материалам, необходимым для изготовления печатных плат также относятся: препрег, фоторезист и паяльная маска.

Препрег – лист стеклоткани, пропитанный не до конца отверженной полимерной композицией и выполняющий роль связующего между внутренними слоями МПП. Полное отверждение смолы происходит в процессе прессования пакета МПП. Для обеспечения требуемых характеристик содержание смолы в препреге составляет от 42 до 52%. Текучесть смолы должна быть подобрана в соответствии с параметрами процесса прессования: она должна успеть полностью пропитать слои до выдавливания из препрега. Применяемая смола не должна образовывать большое количество газообразных продуктов во время нагрева во избежание формирования пустот в конечном изделии [1].

Фоторезист (ФР) – светочувствительный полимерный материал, который меняет свои свойства под действием УФ-излучения. Различают жидкие (на органических или водных растворителях) и сухие пленочные фоторезисты (СПФ).

Для формирования токопроводящего рисунка с минимальной толщиной зазора между проводниками от 65 мкм и более используются сухие пленочные фоторезисты.

Жидкие фоторезисты рекомендуется применять при формировании ультратонких проводников с зазором между ними менее 65 мкм [18].

Сухие пленочные фоторезисты различаются по химическому составу, однако они все содержат ряд основных компонентов: полимерная основа (обуславливает растворимость и химическую стойкость системы); фотоактивное соединение (поглощает свет соответствующей длины волны и затем реагирует с мономером, изменяя растворимость пленки в экспонированных областях); мономер (участвует в полимеризации); краситель (изменяет цвет при экспонировании, визуализируя скрытое изображение основного рисунка); добавки (например, флексибилизаторы и соединения, увеличивающие адгезию фоторезиста к основе) [19].

В зависимости от того, как изменяется структура и свойства фоторезиста под воздействием УФ-излучения их классифицируют на позитивные и негативные. В *позитивных* фоторезистах под воздействием ультрафиолетового излучения происходят химические превращения, в результате которых растворимость в проявочных растворах фоточувствительной пленки увеличивается. В *негативных* фоторезистах фотоинициаторы, поглощая энергию фотонов, генерируют свободные радикалы, которые принимают участие в реакции полимеризации и фоторезист становится устойчив к действию проявочных растворов [20-22]. Наиболее широкое применение на серийных производствах ПП получили негативные фоторезисты [19].

Большинство фоторезистов изготавливаются на акриловой полимерной основе, а в качестве сивающего мономера (олигомера) используются моно- и многофункциональные акрилаты. Сивающий агент с основой образуют дисперсную систему, формирующую поперечно-связанную объемную цепь полимера в результате экспонирования [23, 24].

Основными критериями при выборе фоторезиста являются: стойкость к растворам травления меди с пробельных мест, т.е. кислотостойкость; разрешающая способность (характеризует максимальное количество одинаковых по толщине чередующихся линий защитного рельефа, которое возможно получить на 1 мм заготовки) [25]; светочувствительность; толщина фоторезиста [1].

Паяльная маска (ПМ) – термостойкий полимерный материал, основным назначением которого является обеспечение механической, химической и термической защиты поверхности печатной платы. Она обеспечивает изоляцию между различными контактными площадками и предотвращает образование перемычек припоя, наличие которых может привести к замыканию и выходу из строя элементов печатной платы [26-28].

Паяльные маски классифицируют по следующим основным признакам: физическое состояние (жидкие и сухие); количество компонентов (одно- и двухкомпонентные); чувствительность к УФ-излучению (фоточувствительные и нефоточувствительные) [26, 29].

Нефоточувствительные ПМ – жидкие одно- или двухкомпонентные отверждаемые составы на основе эпоксидных смол. Данный тип паяльных масок наносится с помощью сеткографии и ввиду основных недостатков (невысокая разрешающая способность, необходимость в использовании сеткографического трафарета) не получил широкого применения для изготовления высокотехнологичных ПП [26].

Фоточувствительные ПМ подразделяются на сухие и жидкие. Основными преимуществами сухих ПМ являются: равномерность слоя по толщине; упрощение технологического процесса ввиду отсутствия необходимости в дополнительных стадиях сушки и термоотверждения. Однако, вследствие высокой стоимости и более низкой (по сравнению с жидкими фоточувствительными ПМ) разрешающей способности, адгезии и химической стойкости, сухие паяльные маски, в настоящее время, используются лишь на мелкосерийных производствах ПП [29]. *Жидкие фоточувствительные ПМ* состоят из двухкомпонентной высоконаполненной полимерной композиции (на основе модифицированных эпоксидных смол) [28]. Существует несколько способов их нанесения, основными из которых являются: полив, распыление и продавливание через сетку с помощью ракеля. Выбор метода, в основном, обуславливается масштабами производства.

Технология формирования защитного термостойкого полимерного покрытия при использовании жидкой маски состоит из следующих стадий: нанесение ПМ; предварительная сушка; фотоэкспонирование; проявление; постотверждение [30].

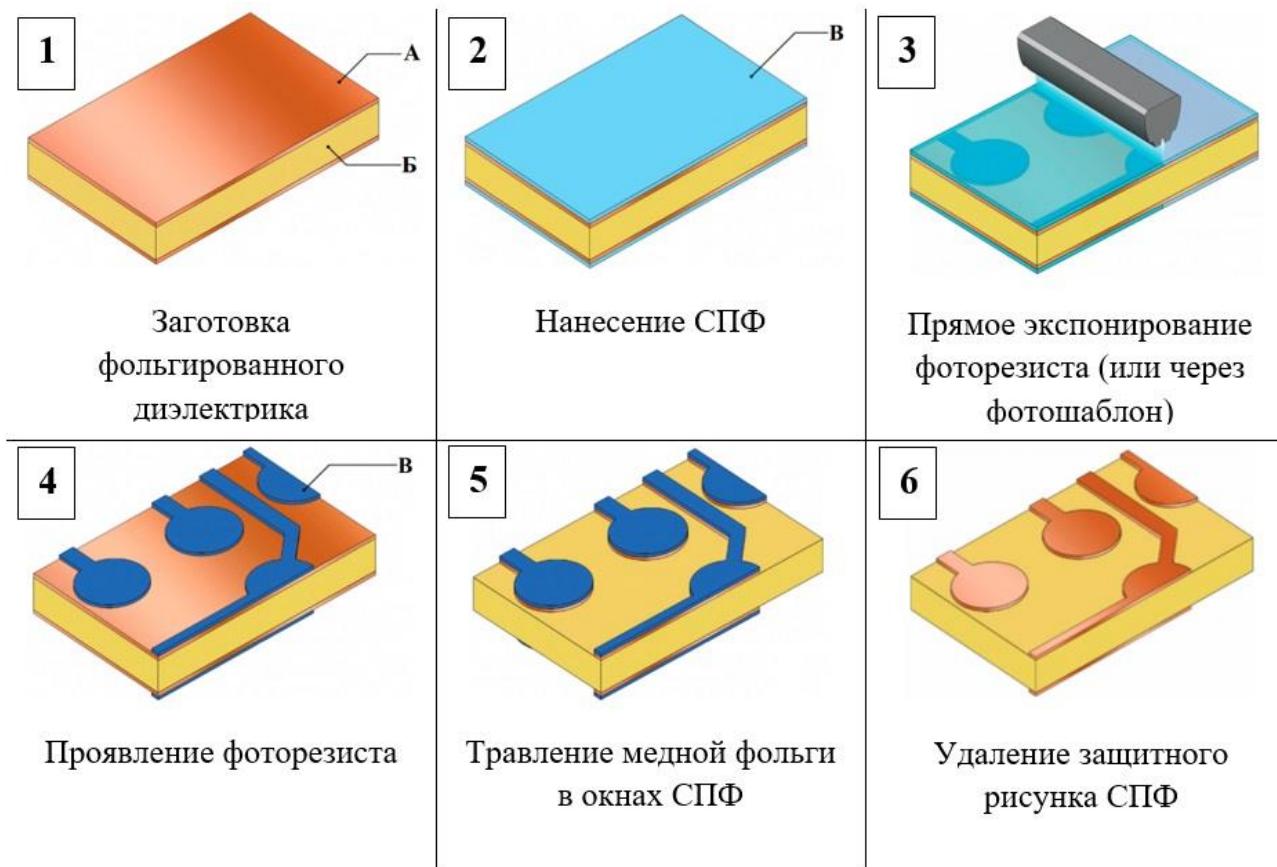
Особое внимание при нанесении фоторезиста и паяльной маски уделяется подготовке медной поверхности с целью обеспечения адгезии слоев.

1.3 Технологии изготовления печатных плат

Изготовление ПП является многостадийным процессом, требующим огромного количества специализированного оборудования и производственных площадей. При этом количество и сложность операций будет зависеть от вида производимых ПП. Параметрами, определяющими класс точности ПП в соответствии с ГОСТ Р 53429-2009 [31], являются ширина проводящих дорожек, расстояние между ними и гарантийный поясок контактной площадки. Поскольку плотность упаковки современных электронных компонентов возрастает, возникает необходимость в уменьшении ширины проводников и увеличении количества переходов между слоями за счет уменьшения их размеров. Существует несколько технологий получения токопроводящего рисунка ПП: на основе субтрактивных методов или аддитивного формирования [32, 33].

Субтрактивная технология получения токопроводящего рисунка основана на травлении медной фольги с защитным рисунком из фото- или металлорезиста. Используют три вариации данной технологии.

На рисунке 1.3 представлена схема первого варианта субтрактивной технологии – *негативный процесс* с применением сухого пленочного фоторезиста, используемый при производстве ОПП, ДПП и изготовлении внутренних слоев МПП. Преимуществом данного метода является простота реализации. В качестве заготовок используется фольгированный диэлектрик.



А – медная фольга; Б – диэлектрическое основание; В – фоторезист

Рисунок 1.3 – Схема негативного процесса формирования ТПР [34]

На поверхность заготовки с помощью ручного или автоматического ламинатора наносится сухой пленочный фоторезист. Далее проводят прямое или контактное экспонирование. *Прямое экспонирование* осуществляется с помощью установок, оснащенных специальным программным обеспечением и обеспечивающих экспонирование по запрограммированной траектории при помощи сфокусированного источника излучения (лазерного или светодиодного) [35]. *Контактное экспонирование* проводят с применением негативного фотошаблона (изображение на фотошаблоне негативное по отношению к будущей схеме). В данном случае под действием УФ-света полимеризуются участки фоторезиста, расположенные под прозрачной частью фотошаблона.

После экспонирования фоторезиста необходимо проявить изображение будущего токопроводящего рисунка. Процесс проявления заключается в удалении незасвеченных участков фоторезиста с поверхности заготовки в щелочном растворе, содержащем 0,85-1,00 масс.% карбоната натрия или калия. Оставшийся

на заготовке фоторезист обеспечивает избирательное удаление меди на последующем этапе травления [1, 19].

Заключительной стадией является *удаление фоторезиста*. Наличие карбоксильных групп в связующей системе фоторезиста позволяет осуществить процесс его удаления посредством реакции нейтрализации в щелочных средах (50-100 г/л NaOH в соответствии с ОСТ 107.460092.028-96 [36]) или растворах на основе аминов [37-39].

Механизм удаления («раздублиивания») фоторезиста включает в себя следующие этапы [37]:

1. *Диффузия*. Компоненты раствора начинают диффундировать в слой плёнки. Ионное отталкивание между COO- и COO- приводит к набуханию фоторезиста.

2. *Нейтрализация*. Карбоксильные группы нейтрализуются с образованием растворимых полярных солей, что в свою очередь, способствует ускорению диффузии компонентов раствора в пленку фоторезиста, и как следствие, увеличению степени набухания пленки.

3. *Разрыв пленки*. Внутреннее напряжение в плёнке увеличивается из-за присутствия в ней воды и полярных солей, в результате чего плёнка начинает разрываться.

4. *Удаление пленки с поверхности меди*. Раствор проникает сквозь плёнку по мере её разрыва и разрушает границу раздела между фоторезистом и медной поверхностью, что приводит к отслоению фрагментов пленки.

Известно, что растворы для удаления фоторезиста, содержащие в качестве основного компонента неорганическую щелочь (NaOH/KOH), удаляют пленку крупными фрагментами, в то время как различные запатентованные растворы на основе аминов обеспечивают деструкцию пленки на небольшие участки [39].

Причина различия в размере удаляемых с поверхности меди фрагментов фоторезиста заключается в относительной скорости диффузии и разрыва пленки. В растворах, содержащих неорганическую щелочь, скорость диффузии гораздо выше, по сравнению с аминосодержащими растворами, поэтому фоторезист отделяется от поверхности меди, не успев при этом разрушиться.

В растворах на основе аминов скорость диффузии компонентов раствора внутри пленки ниже, поэтому за счет солеобразования фоторезист начинает набухать быстрее, чем отслаиваться от медной подложки. Это приводит к большему напряжению внутри пленки и, следовательно, к ее разрушению еще на поверхности заготовки [37, 38].

Удаление фоторезиста большими фрагментами может вызвать проблемы с системой фильтрации (например, при использовании фильтров циклонного типа) [39]. В связи с этим, большинство производителей печатных плат используют аминосодержащие растворы для удаления фоторезиста.

В качестве компонентов раствора используются сильные органические основания (например, гидроксид тетраметиламмония [40, 41], гидроксид бензилtrimетиламмония [42]), аминоспирты (моноэтаноламин, триэтаноламин [43-45]), амины (этилендиамин, триэтиламин [46]) и др.

В патенте [43] авторами предложен раствор для удаления фоторезиста, содержащий моноэтаноламин 60 масс.%, диметилсульфоксид 24,4 масс.%, 2-((гидроксиметил)амино)этанол 5 масс.%, лимонную кислоту 0,1 масс.% (параметры процесса: t 45°C, τ 5 минут).

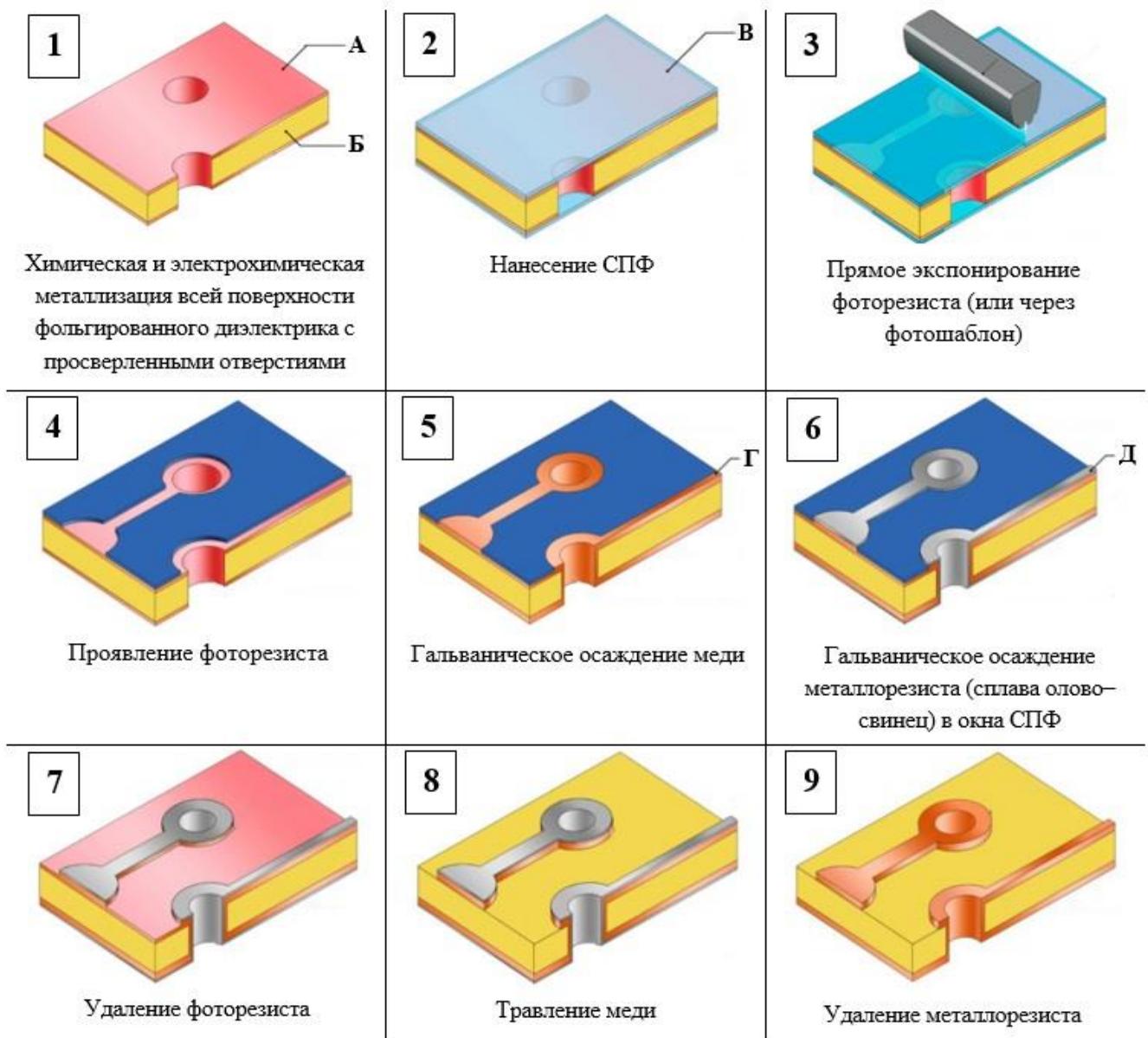
Авторы патента [46] предлагают раствор, содержащий пропиленкарбонат 20 масс.%, гидроксид бензилtrimетиламмония 5 масс.%, этилендиамин 5 масс.%, монобутиловый эфир этиленгликоля 35 масс.%, монобутиловый эфир диэтиленгликоля 35 масс.% (рН раствора 10-12, t 40-70°C).

Растворы для удаления фоторезиста могут также содержать ингибиторы коррозии [38, 40]. В патенте [40] в качестве ингибитора коррозии используется 2-меркаптобензимидазол в концентрации 0,01-0,20 масс.%.

Вторым вариантом субтрактивной технологии является **позитивный процесс** (рисунок 1.4). Данный способ получения проводящих дорожек заключается в наслаждении СПФ на заготовку с просверленными и металлизированными медью (5-7 мкм) отверстиями, причем металлизированы не только стенки отверстий, но и вся поверхность заготовки.

С помощью СПФ получают защитный рельеф (т.н. защитный рисунок) на

металлизированной поверхности, после чего проводят процесс электроосаждения металлорезиста (сплава олово–свинец) на незащищенных СПФ участках. После удаления фоторезиста с пробельных мест поверхность фольгированного диэлектрика подвергается травлению. Заключительной стадией является удаление металлорезиста [32, 33].

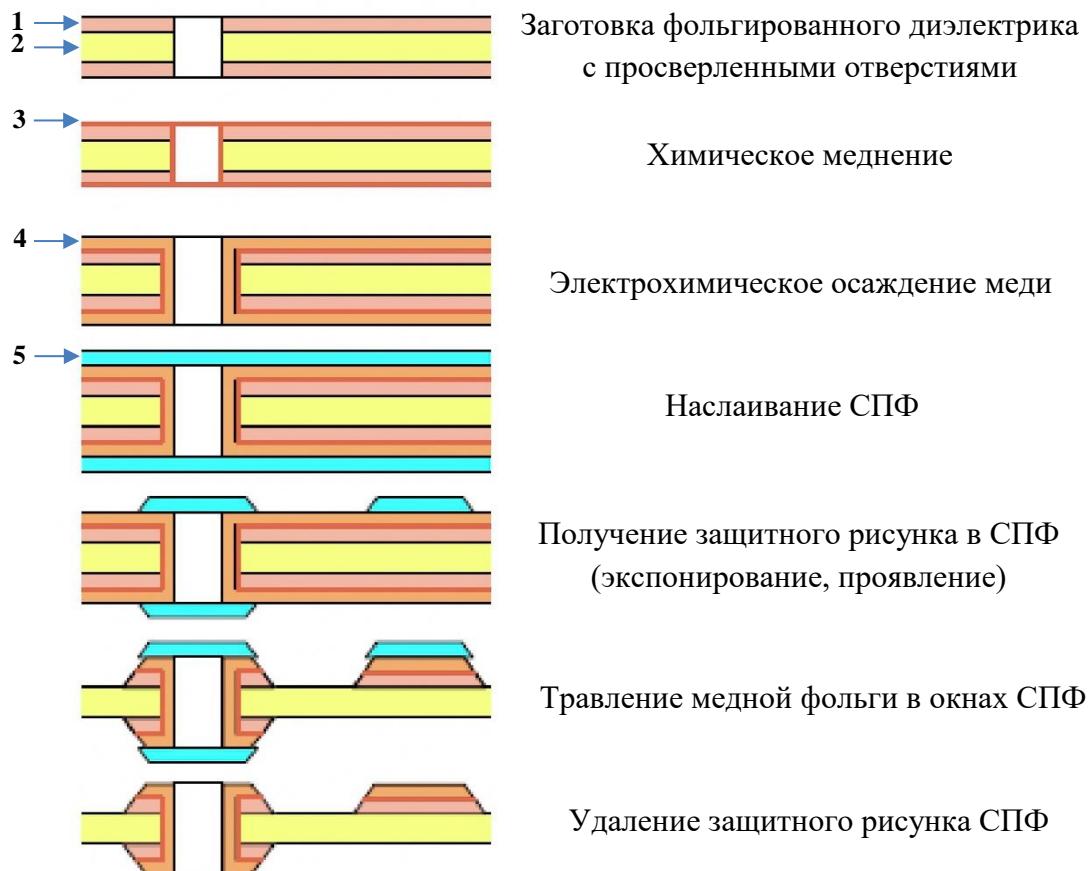


А – гальваническая затяжка (медь); Б – диэлектрическое основание; В – фоторезист;
Г – гальваническая медь; Д – металлорезист

Рисунок 1.4 – Схема позитивного процесса формирования ТПР [34]

Третий вариант представляет собой так называемый **тентинг-процесс** (рисунок 1.5). При реализации данного способа, как и в позитивном процессе, в качестве заготовки используется фольгированный диэлектрик с отверстиями,

затем осуществляется процесс металлизации всей поверхности заготовки, включая внутренние стенки отверстий. Далее на поверхность платы наносится СПФ, формирующий в процессе фотолитографии защитную маску в виде рисунка проводников и образующий «завески» – тенты над металлизированными отверстиями, защищая их во время последующей операции травления свободных участков медной фольги [32, 33, 47, 48].



1 – медная фольга; 2 – диэлектрическое основание; 3 – химическое медное покрытие;

4 – гальваническое медное покрытие; 5 – фоторезист

Рисунок 1.5 – Схема тентинг-метода формирования ТПР [47]

Применение тренинг-метода существенно упрощает технологический процесс изготовления ДПП с металлизированными отверстиями.

Аддитивная технология формирования рисунка (метод «ПАФОС») рекомендуется при изготовлении ПП с шириной проводников 50–100 мкм и толщиной 30–50 мкм. Данный метод основан на селективном гальваническом нанесении металла проводников (токопроводящего рисунка) и формировании изоляции путем прессования исключительно в необходимых местах. В отличие от

методов субтрактивной технологии, аддитивный способ формирования рисунка не предусматривает вытравливания металла проводников.

Схема формирования проводящего рисунка с помощью аддитивной технологии представлена на рисунке 1.6.

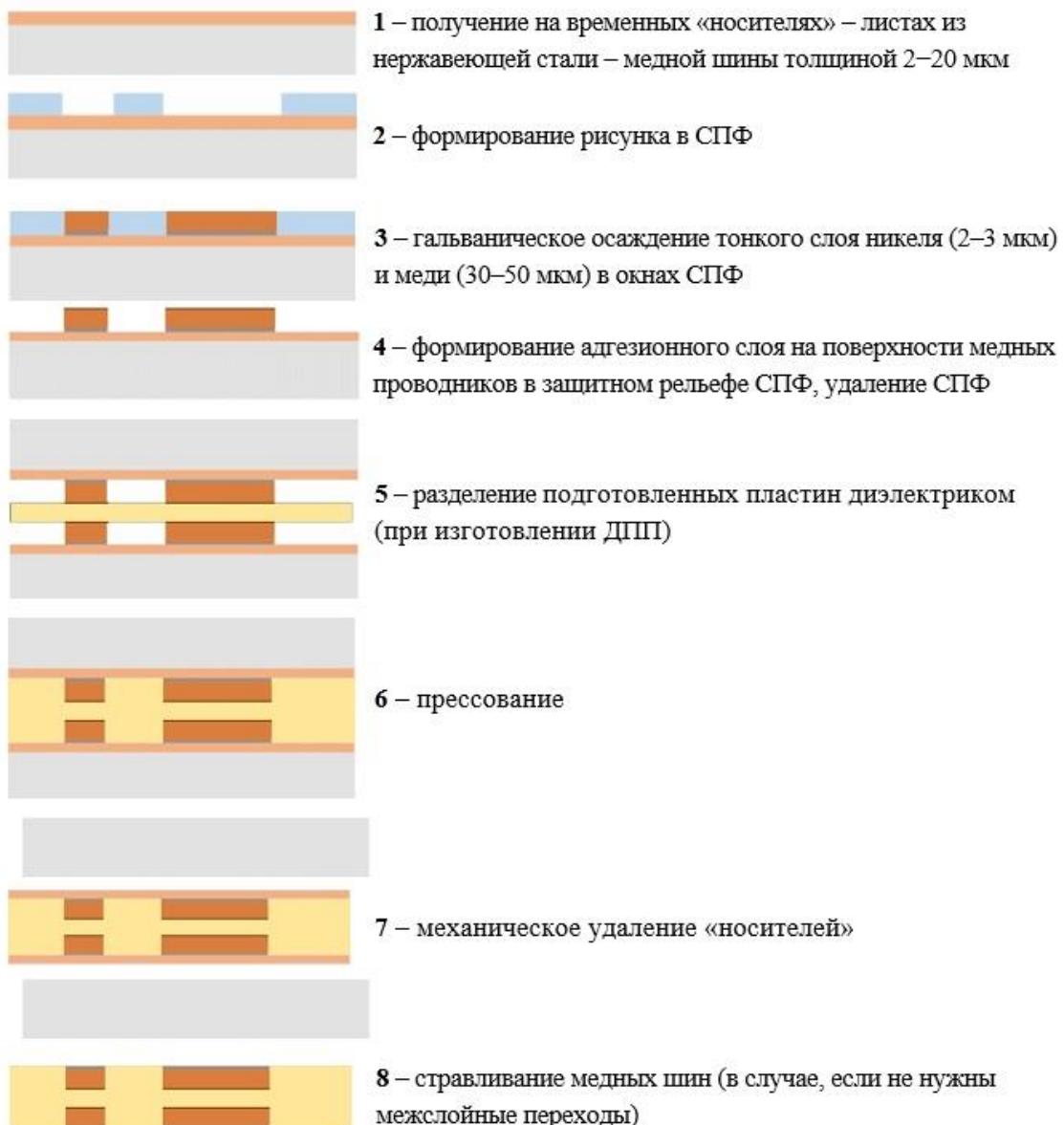


Рисунок 1.6 – Технологическая схема изготовления слоев методом «ПАФОС» [1]

Преимуществами аддитивной технологии являются высокая разрешающая способность и точность получения ТПР, снижение затрат на химикаты и уменьшение длительности производственного цикла [49]. Однако применение данного метода в массовом производстве ограничено из-за сложности проведения некоторых стадий, что обуславливает предпочтительное использование субтрактивных технологий при изготовлении ПП [50].

На рисунке 1.7 представлена типовая схема процесса изготовления МПП с применением субтрактивных технологий [34, 51].

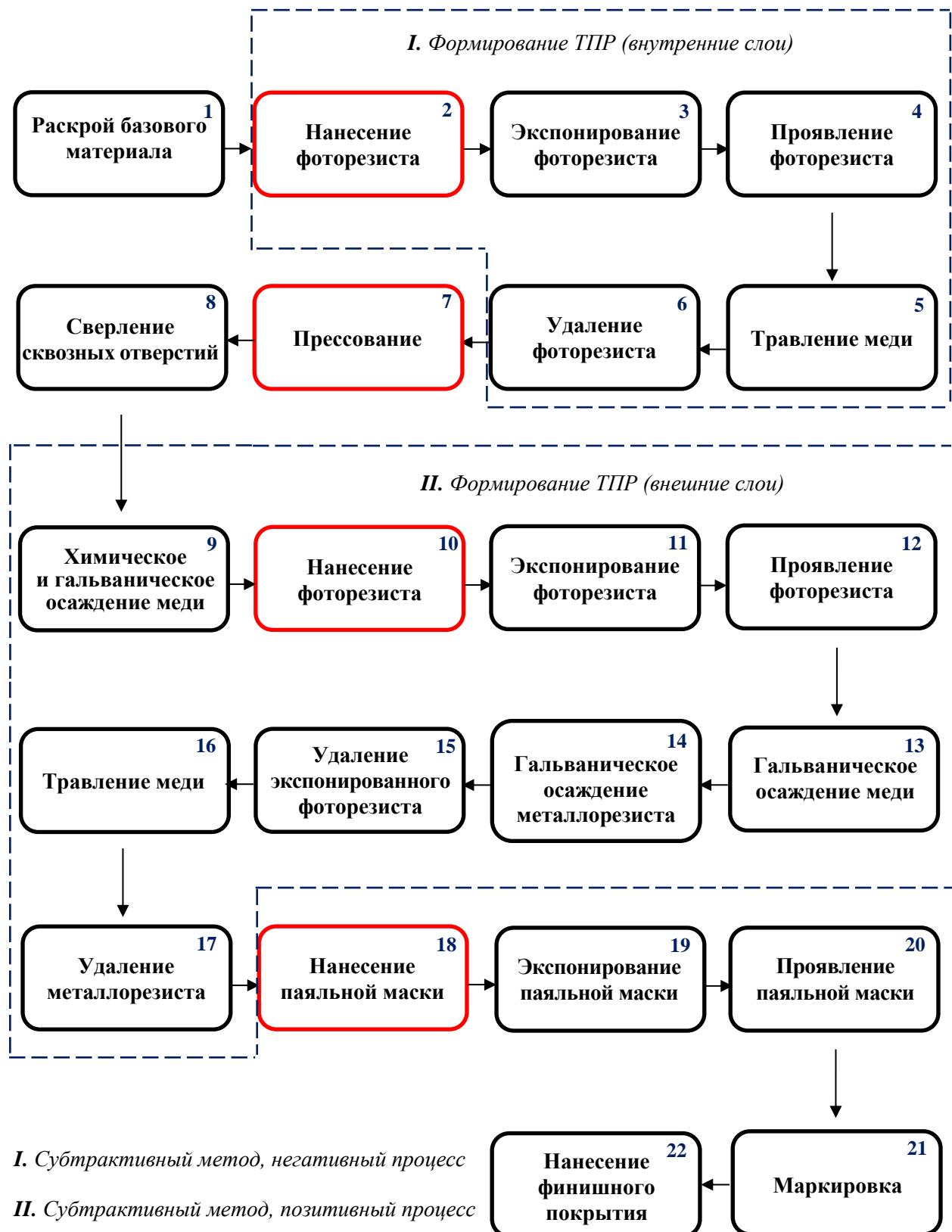


Рисунок 1.7 – Типовая схема процесса изготовления многослойных печатных плат, применяемая на российских предприятия [34, 51]

Одной из ключевых задач в производстве печатных плат является обеспечение требуемой прочности сцепления медной поверхности (ТПР, фольга) с последующими неметаллическими слоями. На рисунке 1.7 красным цветом выделены этапы технологического процесса изготовления ПП, от которых существенно зависит надежность работы печатной платы и на которых получаемый результат во многом определяется подготовкой медной поверхности, заключающейся в формировании адгезионного слоя.

Как видно из представленной схемы, стадия формирования адгезионного слоя на медной поверхности реализуется на различных этапах изготовления МПП, а именно: перед прессованием внутренних слоев многослойных печатных плат (МПП), нанесением фоторезиста и паяльной маски.

1.4 Способы формирования адгезионного слоя на медной поверхности

Востребованность процессов, способствующих увеличению прочности сцепления между отдельными слоями ПП, а также неметаллическими функциональными покрытиями (такими как фоторезист и паяльная маска) с поверхностью меди, возникла по мере того, как в 1970-х годах многослойные печатные платы стали массовым продуктом, а сложность конструкции ПП возросла [7].

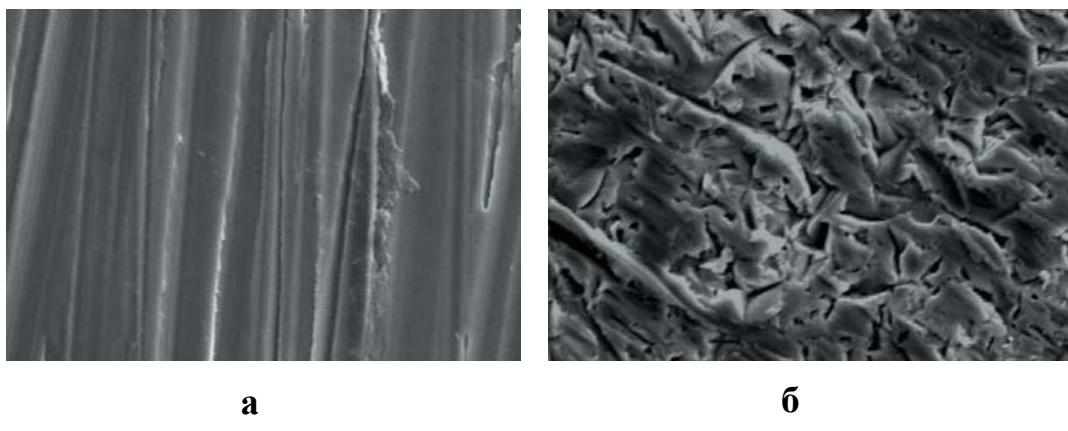
Увеличить прочность сцепления медной поверхности с неметаллическими полимерными покрытиями можно за счет формирования шероховатого адгезионного слоя (т.е. развития поверхности микрорельефа и увеличения площади контакта) и/или формирования адгезионного слоя, который будет образовывать химические связи с неметаллическим покрытием.

1.4.1 Механическая подготовка поверхности

Механическая обработка обеспечивает микрошероховатость медной поверхности, а также способствует удалению заусенцев, образовавшихся при сверлении отверстий, трещин и забоин [22]. Механическая обработка осуществляется двумя способами: щеточная зачистка; пемзовая обработка [1, 52, 53].

Щеточная зачистка характеризуется низкими затратами на процесс и одновременным удалением органических загрязнений с формированием микрошероховатой поверхности [1, 4]. Недостатками процесса являются: отсутствие возможности обработки тонкой медной фольги в связи с ее сильной деформацией во время процесса; наличие эффекта «однонаправленности» микрорельефа обработанной поверхности (рисунок 1.8 а); необходимость утилизации большого количества отходов – частиц меди. Грубые риски, образующиеся в результате щеточной зачистки, могут являться причиной неполного прилегания фоторезиста к медной поверхности, вследствие чего возможны перетравы проводников на этапе их формирования [54].

Обработка пемзой устраниет возможность образования эффекта «однонаправленности» (рисунок 1.8 б) и, по сравнению с зачисткой щетками, не вызывает сильных деформаций тонкой медной фольги. Недостатками данного способа обработки медной поверхности являются: высокий износ оборудования; необходимость в последующей промывке под высоким давлением, поскольку частицы пемзы могут оставаться на поверхности меди и в дальнейшем снижать прочность сцепления фоторезиста с медной фольгой; не удаляет органические загрязнения.



а – после щеточной зачистки; б – после пемзовой обработки
Рисунок 1.8 – Фотографии медной поверхности ($\times 2000$) [4]

Общим недостатком механических способов обработки медной поверхности является высокая вероятность механических повреждений и деформаций, в связи с чем они непригодны при изготовлении высокотехнологичных печатных плат [1, 55].

1.4.2 Химическая подготовка поверхности

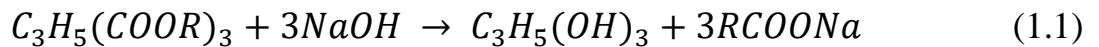
В настоящее время широко используемым в промышленности и наиболее предпочтительным методом подготовки поверхности с целью обеспечения адгезии неметаллических материалов к медной поверхности является химическая обработка [56]. Данный метод применим для обработки медной поверхности при изготовлении высокоточных печатных плат, поскольку исключает возможность механических повреждений и деформаций поверхности.

Химический способ подготовки включает в себя следующие стадии: очистка (удаление с медной поверхности загрязнений органического происхождения и пассивных пленок); формирование адгезионного слоя.

1.4.2.1 Очистка медной поверхности

Загрязнения различного рода (органического или неорганического происхождения, например, масла или оксидные пленки) на поверхности меди являются «барьером» и препятствуют прочному сцеплению с материалами.

Для обезжиривания поверхности меди от жировых загрязнений растительного и животного происхождения используют щелочные растворы (при $t = 50-80^{\circ}\text{C}$). Очистка поверхности в данном случае обеспечивается за счет процесса омыления, протекающего по реакции 1.1 [57, 58]:



Концентрация щелочи в растворе не должна превышать 50 г/л, поскольку в более концентрированных растворах растворимость образовавшихся мыл снижается [58, 59]. Для удаления неомыляемых жиров в раствор вводят эмульгаторы, например, метасиликат натрия, декстрин и др. в концентрации 0,5-5,0 г/л [60].

В состав раствора химического обезжиривания также могут входить фосфаты, которые выполняют несколько функций: поддерживают значение pH раствора за счет своих буферных свойств; снижают жесткость воды вследствие образования комплексов с солями кальция и магния; предотвращают повторное осаждение загрязнений на поверхность заготовки за счет супензирующего и пептизирующего действия; улучшают смываемость компонентов раствора (гидроксида и карбоната натрия) с поверхности [61].

Согласно ГОСТ 23661-79 [62] для обезжиривания поверхности заготовок рекомендуется использовать раствор, содержащий тринатрийфосфат 30-35 г/л, кальцинированную соду 30-35 г/л и препарат ОС 20 (смесь полиоксиэтиленгликоловых эфиров высших жирных спиртов [63]) 3-5 г/л (параметры процесса: температура раствора 45-55 °C; продолжительность обработки 2-3 мин). Аналогичный по составу раствор обезжиривания представлен в ГОСТ 23770-79 [64].

Вследствие склонности раствора к пенообразованию при его использовании в установках струйного типа рекомендуется дополнительно использовать пеногаситель [1].

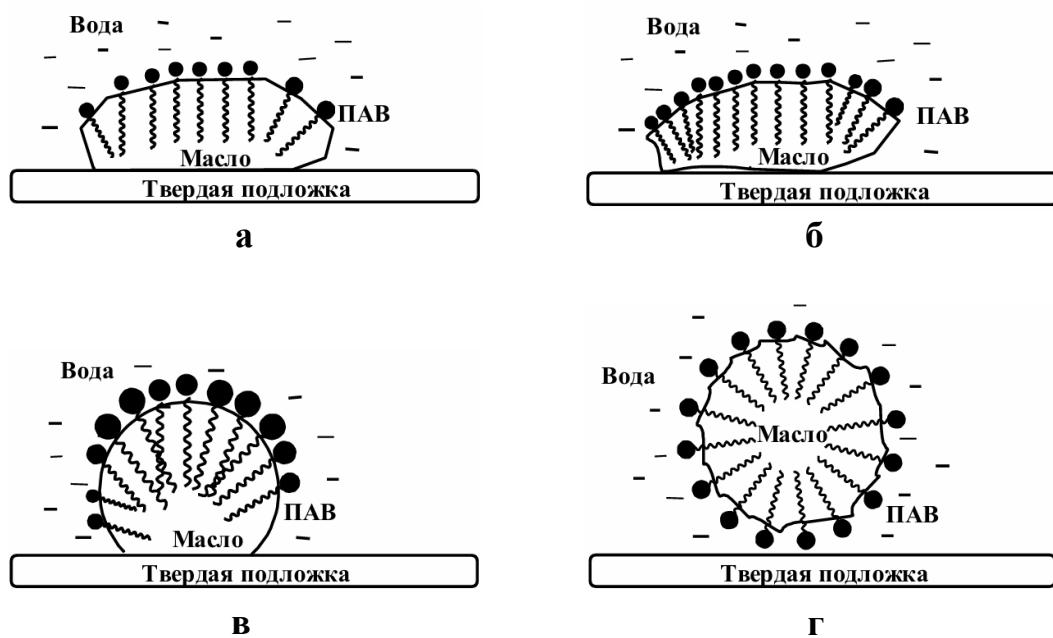
Для удаления с медной поверхности пассивных пленок широкое применение получили кислые очистители, которые значительно легче удаляются при последующей промывке по сравнению с щелочными растворами, что позволяет сократить расход промывных вод.

Кислые растворы для очистки должны соответствовать следующим требованиям: удалять пассивные пленки (оксидные, хроматные) на поверхности меди; эффективно и быстро смачивать поверхность; иметь низкую склонность к пенообразованию [1, 65, 66].

Кроме того, при необходимости, кислые растворы должны удалять загрязнения органического происхождения (например, отпечатки пальцев, масла) с поверхности меди. Для удаления жировых загрязнений в раствор очистки вводят поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые снижают поверхностное натяжение и обеспечивают достаточно высокую смываемость поверхности. Как

правило, поверхностно-активное вещество представляет собой органическое соединение с амфифильным строением. Молекулы ПАВ состоят из полярной части – гидрофильного компонента и неполярной части – гидрофобного компонента. В растворах коллоидных ПАВ самопроизвольно образуются агрегаты из ориентированных молекул (мицеллы) [67-69].

Очистка поверхности в растворах, содержащих ПАВ, происходит за счет адсорбции молекул ПАВ и образования сплошной полимолекулярной оболочки с определенной ориентацией молекул на поверхности загрязнения (рисунок 1.9). В результате снижается поверхностное натяжение, что способствует отрыву загрязнения от очищаемой поверхности. Этот процесс происходит благодаря расклинивающему давлению в межфазном пространстве, а образовавшиеся мицеллы участвуют в солюбилизации загрязнений, переводя их в раствор [70].



а, б, в – адсорбция молекул ПАВ на поверхности загрязнения; г – отрыв загрязнения от очищаемой поверхности

Рисунок 1.9 – Схематичное изображение очистки поверхности с помощью ПАВ [70]

По типу гидрофильных групп поверхностно-активные вещества делят на ионногенные и неионногенные. Ионногенные ПАВ диссоциируют в воде, их остатки на обрабатываемой поверхности трудно удалить в силу их поверхностной активности, поэтому в производстве печатных плат для очистки поверхности от жировых

загрязнений преимущественно используются неионногенные ПАВ, которые не требуют тщательной отмычки [16, 68].

Авторы патента [71] предлагают раствор кислотной очистки, содержащий фосфорную кислоту 2-6 масс.%, лимонную кислоту 2-7 масс.%, эфир полиоксиэтиленоктилфенола 1-3 масс.%, бутанон 2-6 масс.%.

В патенте [72] описан раствор очистки, содержащий уксусную кислоту (15-25 масс.%), серную кислоту (13-17 масс.%), солюбилизатор (2-4 масс.%) и поверхностно-активное вещество (1,5-2,0 масс.%). В качестве солюбилизатора используется монобутиловый эфир этиленгликоля, а в роли поверхностно-активного вещества – водорастворимый полиэфир.

Растворы очистки, описанные в патентах [73, 74], в качестве компонента для удаления оксидов и карбонатов с медной поверхности содержат неорганическую кислоту (предпочтительно серную и/или метансульфоновую) в концентрации 5-20 масс.%, а в качестве компонента, способствующего очистке от органических загрязнений, – смесь двух поверхностно-активных веществ. При этом, первое поверхностно-активное вещество представляет собой алкилполи(этиленгликоль-со-пропиленгликоль) эфир, имеющий точку помутнения $\leq 25^{\circ}\text{C}$, а второе поверхностно-активное вещество выбрано из: а) простого алкилполи(этиленгликоль-со-пропиленгликоля) эфира, имеющего точку помутнения $\geq 30^{\circ}\text{C}$; б) алкилового эфира полиэтиленгликоля, имеющего точку помутнения $\geq 45^{\circ}\text{C}$. Массовое отношение первого поверхностно-активного вещества ко второму находится в диапазоне от 1:0,5 до 1:10.

В патенте [75] предложен раствор очистки, содержащий кислоту (40-100 г/л), перекись водорода (3-50 г/л), стабилизатор перекиси водорода (0,05-5,00 г/л), катионное поверхностно-активное вещество (0,05-5,00 г/л), неионногенное поверхностно-активное вещество (0,05-5,00 г/л). При этом в качестве кислоты используют неорганическую кислоту (фосфорную и/или серную) или одну или несколько органических кислот (муравьиную, уксусную, пропионовую, щавелевую, лимонную, винную, гликолевую). Стабилизатором перекиси водорода может являться п-гидроксибензолсульфоновая кислота или п-

гидроксибензолсульфонат натрия. В качестве катионного ПАВ может применяться вещество на основе поливиниламина или полиаллиламина, а в роли неионногенного ПАВ – полимер алкилового эфира полиоксиэтилена, сополимер алкилового эфира полиоксиэтилена и полиоксипропилена, а также полиоксиэтиленовый эфир пропиленгликоля. Очистка медной поверхности в данном растворе основана на микротравлении меди в течение 15-90 секунд при температуре раствора 20-50 °С. При этом глубина микротравления составляет 0,01-0,30 мкм.

Общим недостатком растворов кислотной очистки, содержащих поверхностно-активные вещества, является пенообразование. Для устранения данной проблемы в растворы необходимо дополнительно вводить пеногасители (например, спирты, эфиры полиэтиленгликоля, силиконы) [76].

Таким образом, кислые растворы очистки медной поверхности могут иметь в своем составе следующие компоненты:

- органическую кислоту (например, лимонную, уксусную, метансульфоновую);
- неорганическую кислоту (например, фосфорную или серную);
- поверхностно-активные вещества (водорастворимые полиэфиры, этоксилированные пропоксилированные спирты С12 и др.).

В соответствии с ГОСТ Р 53432-2009 [77] критерием эффективности очистки медной поверхности является сплошность водяной пленки на поверхности образца, смоченного в дистиллированной воде после обработки в растворе очистки, которая должна сохраняться в течение 30 секунд при наклоне обработанного образца под углом 60°.

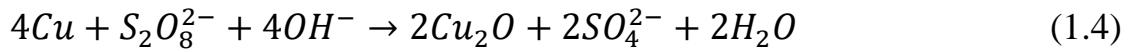
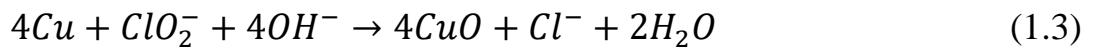
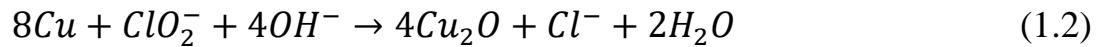
1.4.2.2 Модификация поверхности меди

A. Оксидирование

Долгое время в качестве предварительной обработки медной поверхности перед прессованием с целью обеспечения адгезии внутренних слоев МПП применяли стандартный процесс оксидирования (ГОСТ 23661-79) [62]. Метод

заключается в формировании оксидного слоя, который имеет более развитую удельную поверхность и способствует увеличению адгезии за счёт механического «сцепления» с препрегом.

Оксидирование медной поверхности проводят в нагретых до 40-100 °C щелочных растворах сильных окислителей (например, хлорита натрия или персульфата калия) [2, 78]. Окисление меди протекает в соответствии со следующими химическими реакциями 1.2-1.5 [79]:

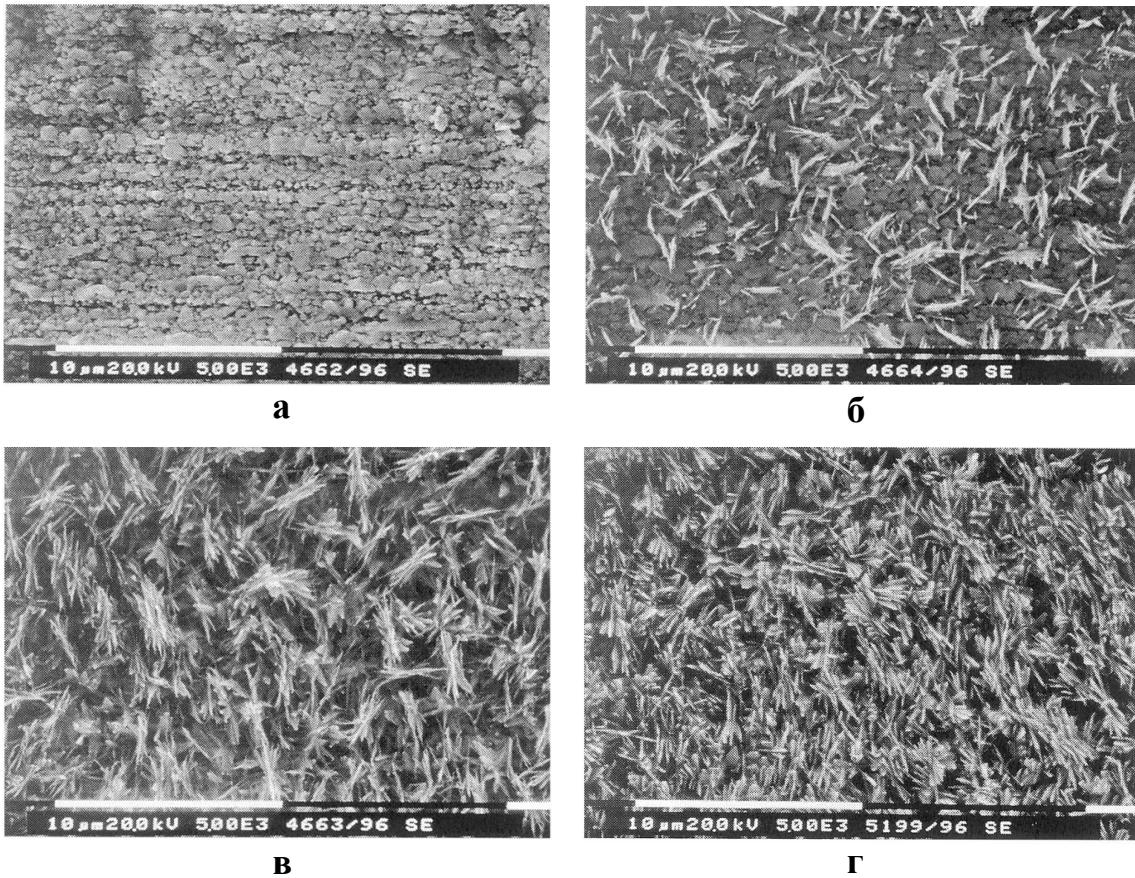


В течение первой минуты на поверхности образуются гладкие осадки оксида меди (I), которые уплотняются до среднего размера 0,2 мкм, при этом шероховатость поверхности не изменяется. Затем на слое Cu_2O начинают образовываться игольчатые осадки оксида меди (II) длиной от 0,5 до 1,0 мкм, за счет чего удельная площадь поверхности значительно увеличивается [7, 80].

В соответствии с ГОСТ 23661-79 [62] процесс оксидирования рекомендуется проводить в растворе, содержащем гидроксид натрия 50-60 г/л, персульфат калия 14-16 г/л (параметры процесса: t 60-70 °C; τ 3-5 мин).

В зависимости от температуры, концентрации основных компонентов раствора и продолжительности процесса оксидирования формируются разные по толщине и структуре оксидные слои. Существует три основных типа оксидных покрытий на меди: бронзовый, коричневый и черный оксиды.

Черный оксидный слой образован иглообразными кристаллами CuO (рисунок 1.10) и обладает наиболее развитой поверхностью по сравнению с бронзовым и коричневым оксидами. Однако из-за ломкости кристаллов CuO в процессе прессования наиболее высокие пики разрушаются, что приводит к более низкой прочности сцепления с препрегом по сравнению с коричневым оксидным покрытием [81].



а – 30 секунд; **б** – 1 минута; **в** – 2 минуты; **г** – 20 минут

Рисунок 1.10 – СЭМ-изображения медной поверхности, обработанной в растворе оксидирования (NaClO_2 37,5 г/л; NaOH 50 г/л; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 100 г/л) при температуре раствора 95 °С и различной продолжительности процесса [80]

Величина прочности сцепления оксидных слоев с препрегом возрастает в ряду: бронзовый (200 г/3мм¹ или 0,65 Н/мм), черный (220 г/3мм или 0,72 Н/мм), коричневый (250 г/3мм или 0,82 Н/мм) [52]. Коричневый оксид обладает менее развитым микрорельефом по сравнению с черным, но более плотной структурой (рисунок 1.11), что обеспечивает более высокую прочность сцепления с препрегом.

¹ г/3мм – усилие в граммах, необходимое для отрыва образца шириной 3 мм

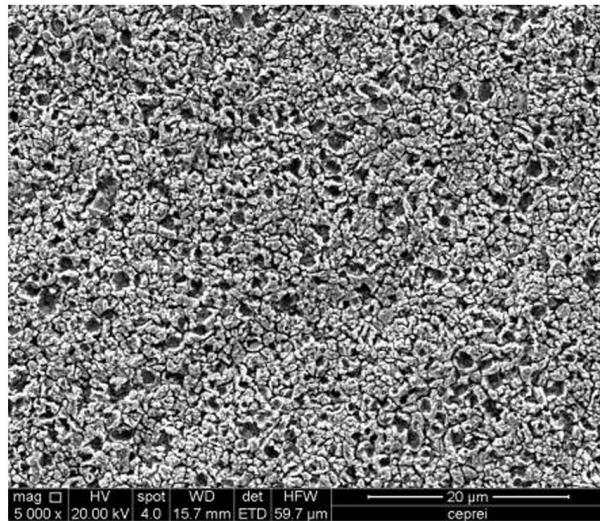


Рисунок 1.11 – СЭМ-изображение поверхности коричневого оксида [82]

Основными недостатками данного способа подготовки медной поверхности перед прессованием являются:

– снижение адгезионной прочности после термоудара (воздействии кремнийорганической жидкости, нагретой до 260 ± 5 °C в течение 10 ± 1 с [83]). В зависимости от типа оксидного покрытия прочность сцепления может снижаться на 30-60% [52].

– нестойкость оксидного слоя в кислых растворах, которые применяются на дальнейших этапах изготовления МПП (например, при очистке отверстий после сверления). Это приводит к так называемому эффекту «розовых колец» – области неокисленной меди вокруг отверстий (рисунок 1.12), а также к проникновению рабочего раствора в образовавшиеся при растворении оксида «щели» между слоем меди и эпоксидной смолой [84, 85]. Эффект розовых колец возможно зафиксировать только на готовом изделии после изготовления микрошлифа: «розовое кольцо» представляет собой растрескивания между медной поверхностью и близлежащим слоем смолы (рисунок 1.12). Процесс удаления рабочих растворов из таких «щелей» трудоёмкий и практически не осуществимый [86]. На проявление дефекта «розовых колец» также влияет режим прессования внутренних слоев и качество сверления отверстий. Нарушение режима запрессовки или использование некачественного сверла может привести к образованию пустот между слоями с выходом в отверстие (клиновидных пустот),

что способствует более глубокому проникновению растворов и, соответственно, вытравливанию оксидного слоя.



Рисунок 1.12 – Вид дефекта «розового кольца» (горизонтальный разрез) [86]

Для устранения недостатков, характерных для оксидных слоев, авторами [87] был предложен процесс, заключающийся в восстановлении образовавшегося оксидного слоя до металлической меди. Для этой цели непосредственно после стадии оксидирования заготовки обрабатывают в растворе восстановителя. При этом поверхность имеет ту же морфологию, что и оксидные слои, но состоит уже из металлической меди. Однако, существует опасность того, что оголенная металлическая медь под действием влаги и кислорода снова начнет окисляться [7].

Б. Формирование шероховатого металлоорганического слоя

Указанные недостатки процесса подготовки медной поверхности перед прессованием внутренних слоёв МПП устраниены в современных технологиях с совершенно иным подходом к формированию адгезионных слоёв, заключающемся в микротравлении медной поверхности с образованием шероховатого слоя толщиной $\sim 1,5\text{-}2,5$ мкм и формировании на поверхности этого микрорельефа тонкого (200-300 Å) металлоорганического слоя, который является более кислотостойким (по сравнению с оксидным слоем) и обеспечивает сцепление слоёв не только за счёт увеличения площади поверхности контакта, но и за счёт химических связей с молекулами препрега [7].

Стадии технологического процесса формирования металлоорганического шероховатого слоя представлены на рисунке 1.13.



Рисунок 1.13 – Схема технологического процесса формирования металлоорганического адгезионного слоя [7, 88]

Обработка медной поверхности в растворе *активации* способствует образованию равномерного и сплошного покрытия на последующем этапе формирования металлоорганического слоя. Кроме того, считается, что данный этап необходим для предотвращения внесения загрязняющих веществ в последующий раствор [7].

В патентах [89-92] описаны растворы для формирования адгезионного слоя, а также растворы активации, содержащие ингибитор коррозии (например, бензотриазол) в концентрации 0,5-2,0 г/л и растворитель, в качестве которого могут выступать различные спирты.

На стадии *модификации* медной поверхности происходит микротравление меди на глубину от 1,5 до 2,5 мкм и, как предполагается, одновременно с микротравлением на шероховатой поверхности формируется тонкий (200-300 Å) металлоорганический слой.

Процесс микротравления осуществляется за счет присутствия в растворе таких компонентов как неорганическая кислота и окислитель. Введение в раствор гетероциклических органических соединений, содержащих атом азота, серы или кислорода способствует формированию металлоорганической пленки за счет образования π -связи и координационных связей с медью [93]. Широкое применение получили азотсодержащие гетероциклические соединения, например, бензотриазол, имидазол, тетразол и их производные [81]. В работе [7] описывается предполагаемый механизм формирования металлоорганического слоя, который включает в себя три стадии:

1. Адсорбция БТА на поверхности меди



где $[\text{BTAH}]_{\text{aq}}$ относится к БТА в водной фазе, а $[\text{BTAH}]_{\text{ads}}$ относится к адсорбированным частицам.

2. Образование комплекса Cu(I)BTA



где BTA представляет собой анионную форму BTAH

3. Образование полимерной формы комплекса Cu(I)BTA



В работе [94] авторы предлагают схему процесса формирования координационного полимера бензотриазолата меди (рисунок 1.14). На первом

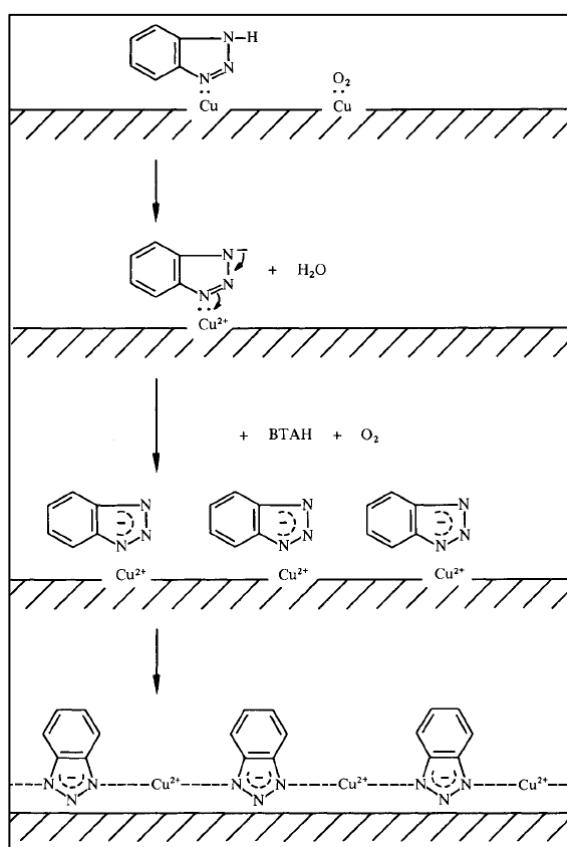


Рисунок 1.14 – Схема формирования антикоррозионной пленки [94]

этапе образуется Cu(0)-BTAH в результате взаимодействия BTAH с поверхностью меди, далее растворенный кислород адсорбируется на поверхности и реагирует с Cu(0)-BTAH с образованием $\text{Cu}^{2+}(\text{BTA}^-)_2$ и воды. Поскольку форма BTAH содержит три атома азота, один из которых является так называемым пиррольным азотом, а остальные являются пиридиновыми азотами, то депротонированный анион BTAH обладает двумя эквивалентными участками доступными для координации с ионами меди.

Присутствие на поверхности меди бензотриазола может способствовать увеличению прочности сцепления с препрегом, поскольку он может выполнять

роль сшивающего агента для эпоксидных смол и тем самым обеспечивать химические связи с полимерным связующим препрега. Авторами [7] предложен механизм взаимодействия комплекса бензотриазол-медь с эпоксидной смолой. На первом этапе комплекс инициирует открытие кольца эпоксидной смолы, после чего образовавшийся аддукт вступает в реакцию с другой эпоксидной группой и

инициирует анионную полимеризацию (рисунок 1.15) [7, 94].

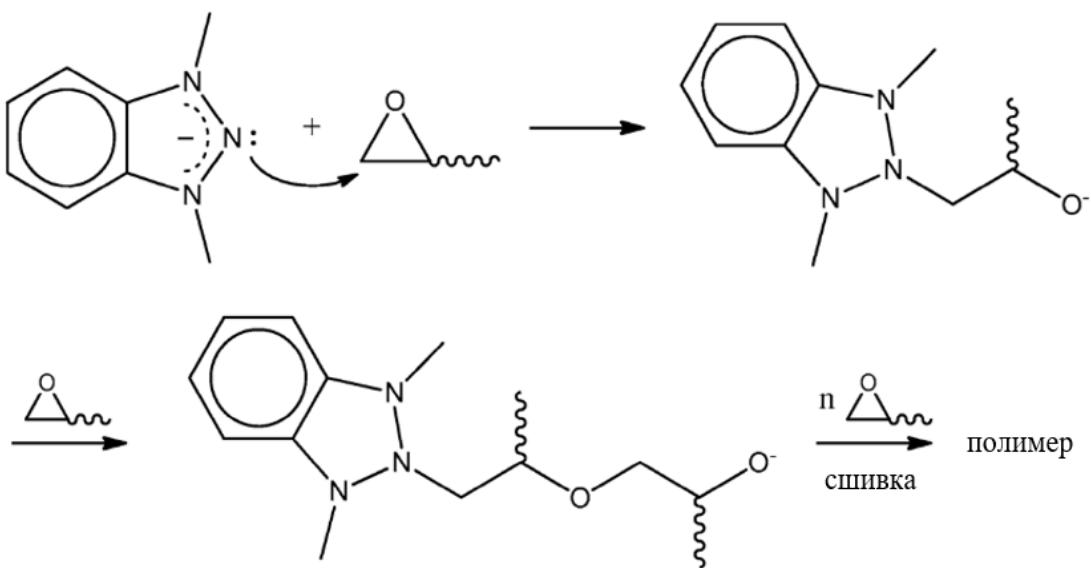
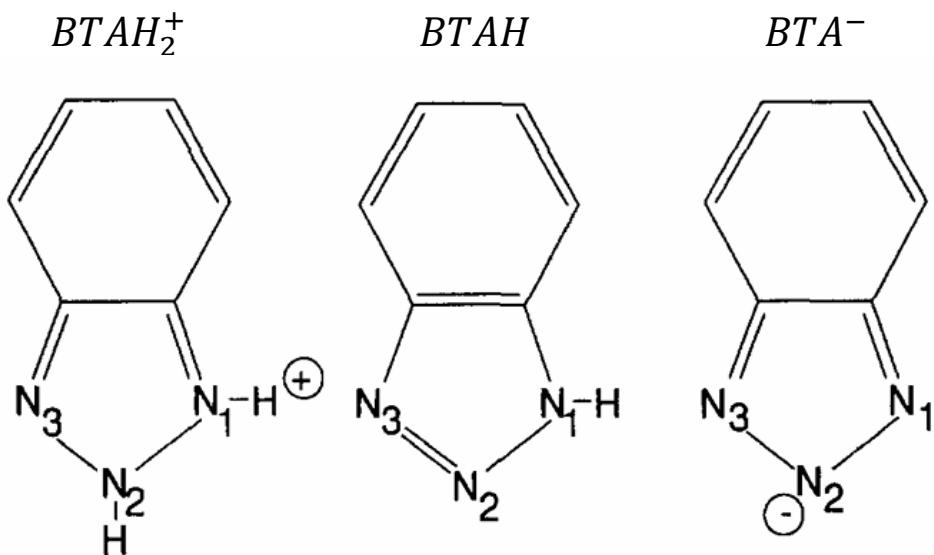


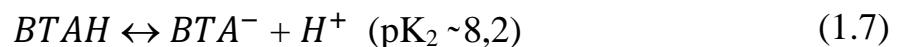
Рисунок 1.15 – Механизм отверждения эпоксидной смолы с помощью БТА [7]

Следует отметить, что в зависимости от pH раствора бензотриазол может существовать в протонированной форме ($BTAH_2^+$), в виде нейтральной молекулы ($BTAH$) или анионной форме (BTA^-) (рисунок 1.16). Равновесие между этими формами описывается уравнения 1.6-1.7 [95].



$BTAH_2^+$ – протонированная форма бензотриазола (преобладает при $\text{pH} < 1$);
 $BTAH$ – нейтральная молекула; BTA^- – анионная форма (преобладает при $\text{pH} > 8,2$)

Рисунок 1.16 – Структуры растворимых форм бензотриазола [95]



где pK – соответствующие константы равновесия

Ингибирующая способность бензотриазола зависит от его формы. Отмечается [95], что при $pH < 1$ (когда доминирует протонированная форма) ингибирование скорости растворения меди не является эффективным. Бензотриазол может адсорбироваться на поверхности независимо от формы, но прочную молекулярно-поверхностную связь он образует только в депротонированной форме (рисунок 1.17) [96].

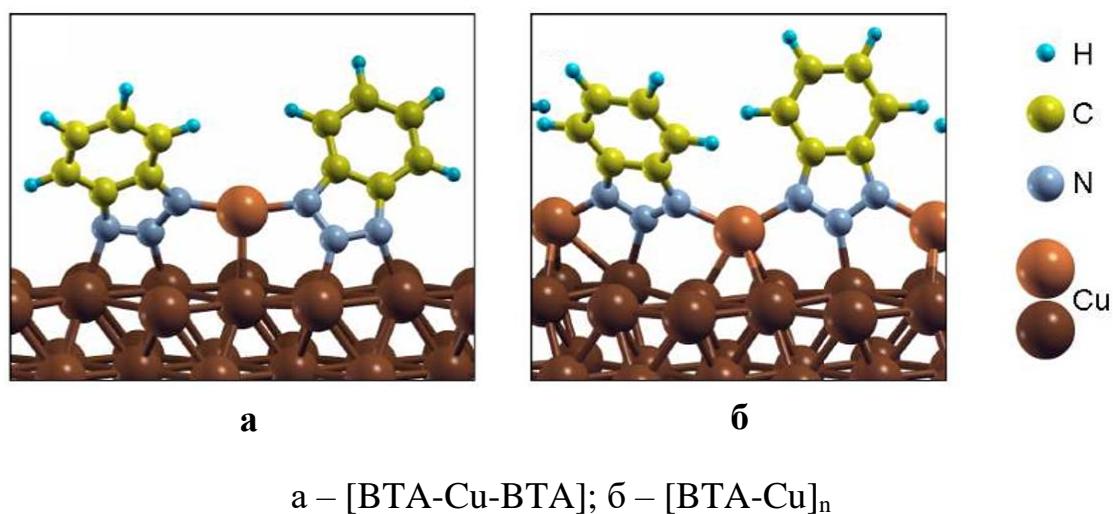


Рисунок 1.17 – Металлоорганические комплексы бензотриазол – медь [96]

Известно, что хлорид-ионы являются депассиваторами и способствуют ускорению скорости растворения меди [95, 97]. Авторы работы [98] считают, что образование комплекса Cu-BTA в растворах, содержащих хлорид-ионы, происходит по уравнениям 1.8-1.9:



На ранней стадии образования защитной пленки скорость ее роста определяется диффузией ионов CuCl_2^- из пор пленки к границе раздела пленка/раствор, где происходит образование Cu-ВТА. После образования сплошной пленки скорость роста определяется скоростью объемной диффузии ионов Cu(I) через пленку. Хлорид-ионы, удерживаемые в пленке, действуют как катализатор образования Cu-ВТА.

В литературе есть различные предположения о формировании полимерной пленки: некоторые ученые считают, что для ее образования на поверхности должен присутствовать слой *оксида* меди (I), другие же считают, что необходим промежуточный слой *хлорида* меди (I) [95, 98].

Необходимо отметить, что информация о механизме формировании металлоорганического слоя в кислом растворе ($\text{pH} < 1$), содержащем в качестве окислителя пероксид водорода, и влиянии хлорид-ионов на этот процесс отсутствует.

Для увеличения адгезии поверхности меди с полимерными материалами (например, препрегом) и коррозионной стойкости адгезионного металлоорганического слоя, помимо ингибитора коррозии, в состав растворов для модификации могут входить различные добавки. В работе [99] авторы предлагают в качестве дополнительных компонентов использовать соли цинка (0,2-2,0 масс.%) и органические силаны (1-5 масс.%). По мнению авторов, соединения цинка обеспечивают образование координационных комплексов между первым слоем азольного соединения, адсорбированного на поверхности меди и последующим, что позволяет сформировать более толстый металлоорганический слой. Органические силаны в воде подвергаются гидролизу с образованием реакционноспособных групп, которые способны образовывать химические связи с поверхностью меди и с функциональной группой азола (рисунок 1.18). Увеличение адгезии в такой системе происходит за счет сложной серии реакций, в которых участвуют функциональные группы металлоорганического слоя и смолы.

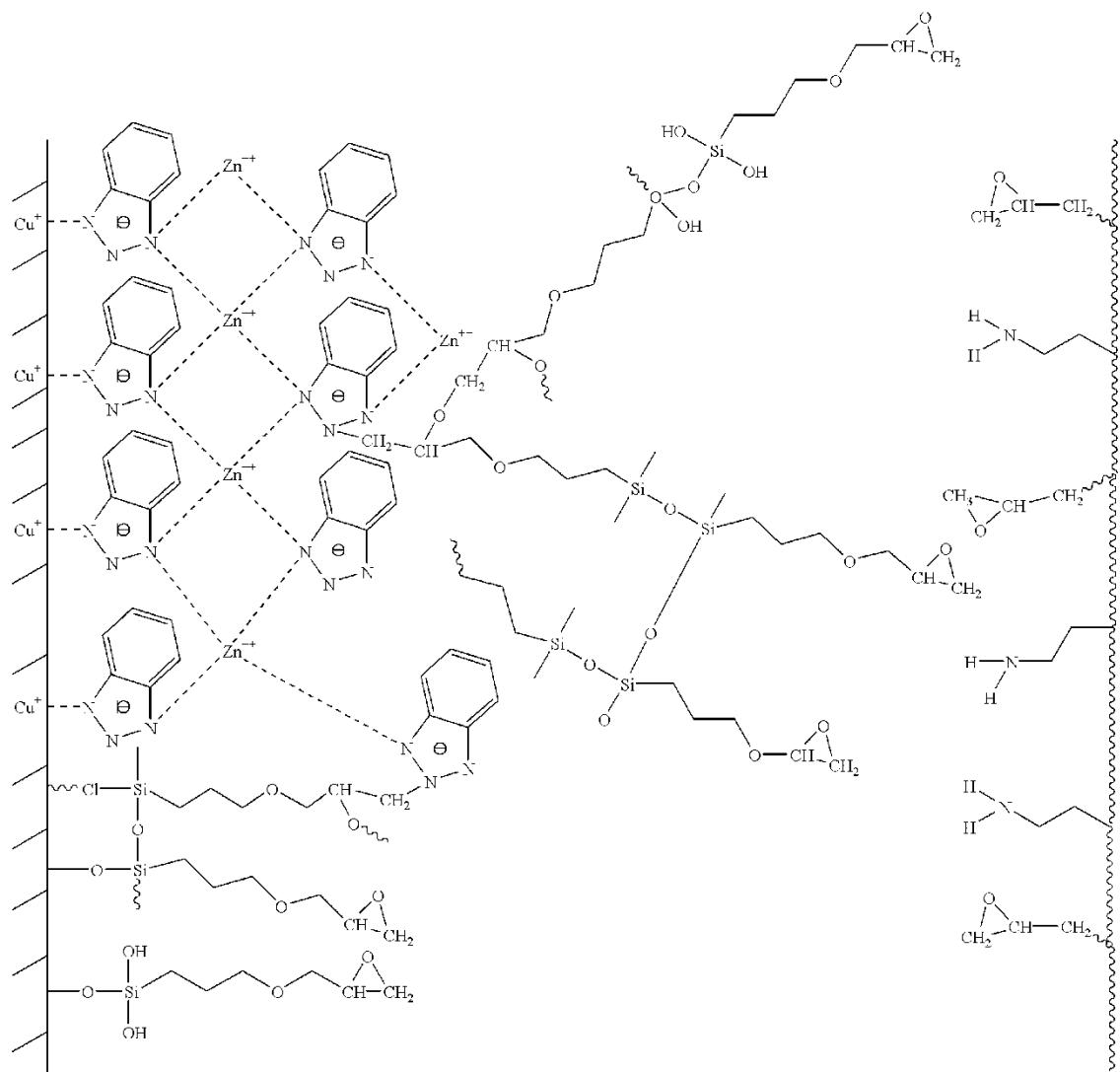


Рисунок 1.18 – Схема формирования защитного адгезионного слоя [99]

Согласно [99] обработка предварительно подготовленного механическим способом медного листа толщиной 35 мкм в растворе, содержащем серную кислоту (8 масс.-%), бензотриазол (3 масс.-%), пероксид водорода (1 масс.-%), сульфат цинка (2 масс.-%), 3-аминопропилтриметоксисилан (1,5 масс.-%), 3-глицидоксипропилтриэтоксисилан (1 масс.-%) и фенолсульфоновую кислоту (1 масс.-%) обеспечивает прочность сцепления с препрегом равную 1,6 кг/см (1,6 Н/мм) (параметры обработки: $t = 40^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2$ мин; параметры прессования: $t = 180^{\circ}\text{C}$, $\tau = 60$ мин, давление 20 кг/см²).

В работе [100] процесс формирования адгезионного слоя описывается химическими реакциями 1.10-1.11:



Авторы сообщают о положительном влиянии гистидина (гетероциклической α -аминокислоты) на прочность сцепления медной поверхности с полимером и коррозионную стойкость адгезионного слоя. В качестве базового использовали раствор, содержащий серную кислоту (1 М), перекись водорода (40 мл/л), агенты, способствующие адгезии (3,5-16,0 г/л), этилендиаминтетрауксусную кислоту и пентагидрат сульфата меди (концентрации авторами не указаны). Параметры процесса: t 35 °C, τ 60 с, глубина травления \sim 1,5 мкм. Введение в раствор гистидина в концентрации 4 г/л способствовало увеличению прочности сцепления обработанной поверхности с эпоксидной смолой с 0,22 кг/см до 0,71 кг/см (с 0,22 до 0,70 Н/мм). На рисунке 1.19 представлены СЭМ-изображения поверхности меди до и после обработки.

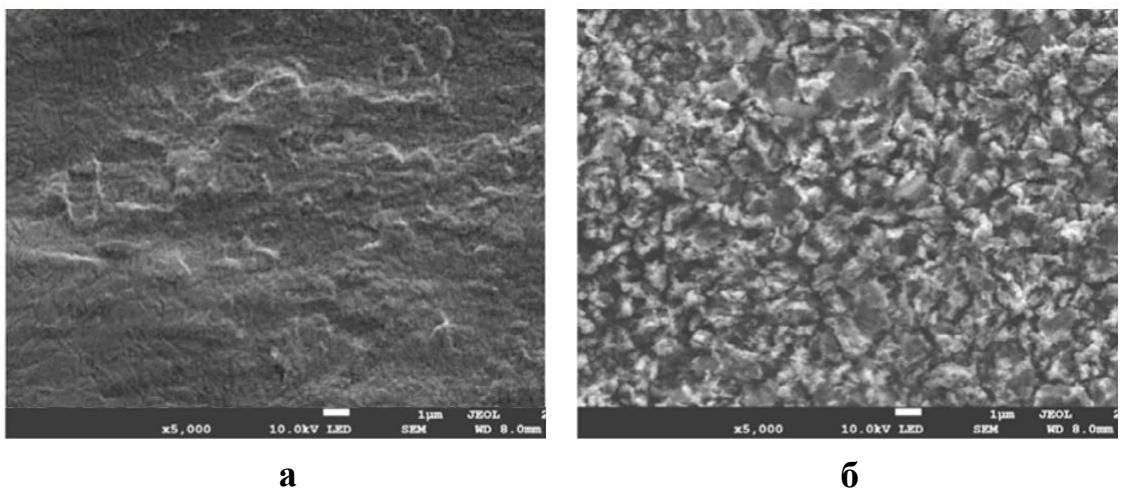


Рисунок 1.19 – СЭМ-изображения ($\times 5000$) поверхности меди до (а) и после (б) обработки в растворе для формирования адгезионного слоя [100]

Основными зарубежными производителями композиций для подготовки внутренних слоев к прессованию являются компании Atotech (процесс BondFilm), Shipley (процесс Circubond), J-Kem (процесс TopBond), MacDermid (процесс Multibond) [7, 52].

В таблице 1.1 представлены значения прочности сцепления препрета с поверхностью меди, обработанной различными способами, до и после термоудара [52].

Таблица 1.1 – Значения прочности сцепления обработанной поверхности меди с препретом [52]

| Способ обработки/ адгезионный слой | Прочность сцепления, г/3мм (Н/мм) | | Относительной уменьшение прочности сцепления после термоудара, % |
|---------------------------------------|-----------------------------------|------------------|---|
| | до термоудара | после термоудара | |
| Circubond | 320 (1,05) | 270 (0,88) | 16 |
| BondFilm | 220 (0,72) | 185 (0,60) | 16 |
| Коричневый оксид | 250 (0,82) | 175 (0,57) | 30 |
| Черный оксид | 220 (0,72) | 140 (0,46) | 36,4 |
| Бронзовый оксид | 200 (0,65) | 80 (0,26) | 60 |
| Обработка пемзой | 50 (0,16) | - | - |

Поверхность меди, обработанная по технологии компании Atotech (процесс BondFilm), характеризуется следующими параметрами шероховатости: Ra 0,41 мкм, Rz 2,94 мкм (измерение проведено с помощью атомно-силового микроскопа) [101].

В публикации компании Atotech [102] отмечается, что обработка поверхности меди в растворе для подготовки внутренних слоев к прессованию обеспечивает относительное увеличение площади поверхности RSAI ~ 40 % (измерение проведено с помощью атомно-силового микроскопа, область измерения составляла 10×10 мкм).

В патенте компании MacDermid [103] авторами предложен раствор, содержащий серную кислоту 70-110 г/л, пероксид водорода 12-30 г/л, ингибитор коррозии (соединение из группы триазолов, бензотриазолов, тетразолов, имидазолов, бензимидазолов или их смесь) в концентрации 6-12 г/л. Необязательными компонентами раствора являются источник хлорид-ионов (хлорид натрия, соляная кислота и др.) в концентрации 10-50 мг/л и водорастворимый полимер (сополимер этиленоксида и пропиленоксида, полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль или поливиниловый спирт) в концентрации 3-6 г/л. Параметры процесса: t 30-50 °C, τ 1-2 минуты.

В патенте компании Atotech [90] авторами предложен способ обработки поверхности меди, заключающийся в последовательной обработке раствором, содержащим 50 мл/л серной кислоты (96 масс.%), 40 мл/л перекиси водорода (30 масс.%), 10 г/л бензотриазола, 62 г/л пентагидрата сульфата меди (II), а затем раствором, содержащим 50 мл/л серной кислоты (96 масс.%), 8 г/л 2-аминотиазола, 62 г/л пентагидрата сульфата меди (II). Параметры процесса: $t = 40^{\circ}\text{C}$, $\tau = 60$ с. Авторами отмечается, что обработка в первом растворе способствует формированию развитого микрорельефа, а во втором – образованию металлоорганического слоя на поверхности. После обработки поверхность приобретает коричневый цвет. Прочность сцепления обработанной поверхности медной фольги с препрегом FR-4 (тип 2125 MT, толщиной 0,1 мм) соответствует 10,7-11,0 Н/см (1,07-1,10 Н/мм). Параметры запрессовки: температура 175°C , давление 25 бар.

В. Микротравление

В производстве печатных плат процесс микротравления является одной из важнейших стадий подготовки медной поверхности (ТПР, фольга) перед нанесением таких материалов как фоторезист и паяльная маска.

В случае низкой прочности сцепления фоторезиста с медной поверхностью, агрессивные растворы для удаления меди с пробельных мест могут подтекать под слой фоторезиста, что приведёт к «подтраву» медных токопроводящих дорожек и, соответственно, нарушению их геометрии [104]. Кроме того, «подтрав» ТПР приводит к уменьшению площади монтажа и его надёжности [105], а в некоторых случаях к обрыву проводников.

При обработке медной поверхности с целью увеличения прочности сцепления с фоторезистом и паяльной маской за счет формирования развитого микрорельефа в процессе микротравления, необходимо учитывать, что фоторезист является временным покрытием, которое после выполнения своей функции подвергается удалению, а паяльная маска остается на поверхности печатной платы на протяжении всего срока эксплуатации и выполняет защитную функцию. В связи с этим,

поверхность меди перед нанесением паяльной маски должна иметь более развитый микрорельеф, чем перед нанесением фоторезиста.

Различие в процессах подготовки поверхности меди перед нанесением фоторезиста и паяльной маски проявляется также в средней глубине травления [4]:

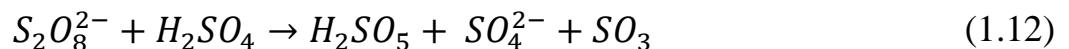
- перед нанесением сухого пленочного фоторезиста (0,6-1,0 мкм);
- перед нанесением жидкой паяльной маски (1,0-1,5 мкм).

В зависимости от стадии изготовления печатной платы и, соответственно, необходимой шероховатости медной поверхности используются разные по составу растворы микротравления.

Наибольшее распространение получили три системы микротравления: на основе серной кислоты и персульфата $K/Na/NH_4^+$ (персульфатные растворы); на основе серной кислоты и пероксида водорода; на основе муравьиной кислоты.

Персульфатные растворы микротравления

В процессе обработки медной поверхности в персульфатных растворах протекает ряд химических реакций в объеме раствора (реакции 1.12-1.14) и на поверхности меди (реакции 1.15-1.16), при этом серная кислота является катализатором процесса травления [106]:



Обработка медной поверхности в растворах микротравления, содержащих персульфат-ионы в качестве окислителя, способствует формированию развитого микрорельефа поверхности, однако растворы данного типа обладают довольно низкой ёмкостью по меди (15-20 г/л), вследствие чего возникает потребность в частой корректировке рабочего раствора. Кроме того, в таких системах скорость микротравления в значительной степени зависит от концентрации ионов меди в

растворе и, как следствие, изменяется во время эксплуатации раствора, что приводит к необходимости регулировать параметры процесса микротравления [104].

Авторы работ [107-109] сообщают, что введение в раствор тройной соли моноперсульфата калия в качестве окислителя способствует более стабильной скорости травления и увеличению срока службы раствора.

В работе [110] для стабилизации скорости травления авторы предлагают вводить в раствор двухосновные карбоновые кислоты (или смеси кислот). Наиболее подходящими, по их мнению, являются янтарная, адипиновая, 2,2-диметилянтарная, малоновая и др. кислоты в концентрации 0,1-7,0 масс.%.

В патенте компании MEC Co Ltd [111] авторами предложен раствор микротравления, содержащий персульфат натрия 165 г/л, серную кислоту 30 г/л и 2-метилимидазол 2 г/л (скорость травления 2,3 мкм/мин при температуре раствора 25 °C).

Растворы микротравления на основе серной кислоты и пероксида водорода

Растворы на основе серной кислоты и пероксида водорода обладают рядом преимуществ по сравнению с персульфатными растворами: высокая ёмкость по меди (до 40 г/л), стабильность скорости травления, отсутствие побочных продуктов реакции, небольшой расход химикатов на корректировку [104].

Травление медной поверхности в растворе на основе серной кислоты и пероксида водорода можно описать химическими реакциями 1.17-1.18 [112]:



Наличие пероксида водорода в растворе приводит к снижению стабильности этой системы: пероксид водорода со временем разлагается, что делает раствор непригодным для применения. Решением этой проблемы является добавление стабилизаторов пероксида водорода. В работе [113] стабилизатором выступает надуксусная кислота, 8-гидроксихинолин, трибутилфосфат. Другая же компания [114] использует с этой целью малеиновую кислоту и полиметилвиниловой эфир

миндальной кислоты, массовое соотношение которых составляет 3:1 соответственно.

Растворы микротравления, содержащие только серную кислоту и пероксид водорода, практически не обладают эффектом локального растворения металла по межзеренным границам. Как правило, в таких растворах медь стравливается равномерно по всей поверхности металла [4]. С целью формирования развитого микрорельефа поверхности в состав вводят различные добавки, например, ингибиторы коррозии и галогенид-ионы.

В растворе микротравления, описанном в патенте [103], в качестве ингибиторов коррозии используются соединения из группы триазолов, бензотриазолов, тетразолов, имидазолов, бензимидазолов в концентрации 6-12 г/л, а в работе [115] циклогексиламин, диэтаноламин, триэтаноламин в концентрации 1-3 масс.%.

В патенте [89] представлены составы растворов для «межзеренного травления», содержащие перекись водорода (30 масс.%) 1-100 г/л, серную или сульфоновую кислоту в концентрации 10-250 г/л, ингибитор коррозии, например, бензотриазол, метилбензотриазол, этилбензотриазол, 5-аминотетразол или 5-фенилтетразол в концентрации 0,5-50 г/л и соединение, способствующее увеличению прочности сцепления медной поверхности с полимерным материалом, выбранное из следующих групп соединений: а) сульфиновых, селениновых, теллуриновых кислот в концентрации 0,05-10 г/л; б) гетероциклических соединений (аминотиофенкарбоновые кислоты, их эфиры или амиды, аминотиазолены и замещенные аминотиазолены) в концентрации 0,05-20 г/л; в) соли сульфония, селенония или теллурония в концентрации 0,01-10 г/л. Продолжительность обработки составляет 20-90 с при температуре раствора 35-45 °С. Прочность сцепления обработанной медной фольги к препрегу варьируется от 8,0 до 11,8 Н/см (от 0,80 до 1,18 Н/мм) в зависимости от состава раствора и параметров процесса (режим прессования: температура 175 °С, давление 25 бар).

В патенте [116] предложена композиция для микротравления медной поверхности, содержащая серную кислоту (90-220 г/л), перекись водорода (7-56 г/л), 5-фенилтетразол (0,03-0,35 г/л), хлорид-ионы (2-10 мг/л), бензолсульфоновую кислоту (2-4 г/л). Бензолсульфоновая кислота в сочетании с 5-фенилтетразолом препятствует разложению пероксида водорода. Кроме того, 5-фенилтетразол в данном растворе способствует образованию развитого микрорельефа медной поверхности. Требуемая глубина травления для обеспечения адгезии меди с полимерными материалами составляет 1,0-2,5 мкм и может регулироваться продолжительностью процесса (τ 10-120 с), температурой раствора (20-40 °C) и концентрациями компонентов раствора.

Авторами патента [117] предложен раствор микротравления, содержащий серную кислоту 0,5-3,0 масс.%, перекись водорода 0,3-0,8 масс.%, хлорид-ионы 0,003-0,010 масс.%, стабилизатор перекиси водорода 0,5-3,0 масс.%, ингибитор коррозии 0,05-0,30 масс.%. В качестве стабилизатора перекиси водорода может использоваться органическое соединение, содержащее функциональную группу с полярным атомом водорода (этанол, пропанол, 1,4-бутандиол, этиленгликоль, н-бутанол, пропиленгликоль, гексиленгликоль, глицерин и этиленгликоловый этиловый эфир), а в роли ингибитора коррозии – одно из азольных соединений (например, бензотриазол), ди-н-бутиламин или пирролидон. Продолжительность обработки составляет 0,5-5,0 минут при температуре раствора 20-40 °C (глубина травления 0,01-0,20 мкм).

Раствор микротравления, описанный в патенте компании Atotech [118], содержит серную кислоту (10-250 г/л), перекись водорода (1,0-5,0 масс. %), хлорид-ионы (5-10 мг/л), бромид-ионы (5-30 мг/л), ингибитор коррозии из класса азолов (0,01-2,00 масс.%), ионы меди (5 г/л). Предварительная обработка медной фольги включает в себя несколько этапов: 1) удаление пассивной хроматной пленки в растворе, содержащем 150 г/л персульфата натрия и 130 мл/л серной кислоты с массовой долей 50% (продолжительность обработки 15 секунд, температура раствора 35 °C; 2) щелочную очистку в растворе, содержащем 100

мл/л концентрата BondFilm Cleaner ALK (продукт компании Atotech) в течение 3 минут при температуре раствора 50 °C; 3) обработку раствором микротравления в течение 5-300 с при температуре раствора 20-50 °C. Прочность сцепления обработанной медной поверхности с препрегом FR-4 при глубине травления 1 мкм составляет от 7,2 до 9,6 Н/см (0,72-0,96 Н/мм) в зависимости от присутствия бромид-ионов в растворе.

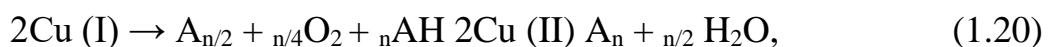
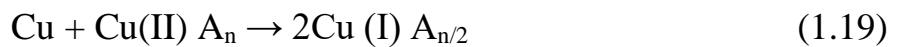
Таким образом, дополнительными компонентами растворов микротравления на основе серной кислоты и перекиси водорода могут являться:

- Ингибиторы коррозии (бензотриазол, фенилтетразол и др.);
- Источник хлорид-ионов (хлорид калия или натрия, соляная кислота);
- Источник ионов меди (например, сульфат меди);
- Стабилизаторы перекиси водорода (пропанол, 1,4-бутандиол и др.)

Растворы микротравления на основе муравьиной кислоты

Растворы на основе муравьиной кислоты относятся к новому поколению систем микротравления, поскольку обработка медной поверхности в подобных растворах способствует формированию уникального микрорельефа, который невозможно получить ни одним другим способом обработки. Поверхность меди вытравливается преимущественно вокруг кристаллов, создавая так называемый эффект «якоря». Величина удельной площади поверхности после обработки в данных растворах увеличивается в несколько раз больше по сравнению с модифицирующими растворами на основе H_2O_2 и H_2SO_4 [119].

Авторы работы [119] описывают механизм травления в растворах на основе муравьиной кислоты химическими реакциями 1.19-1.20:



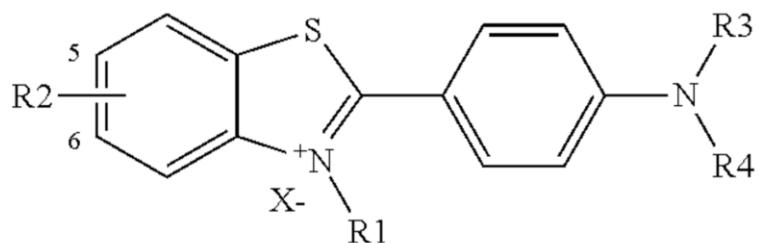
где A – слабый комплексообразователь, n – координационное число.

Такие системы нашли широкое применение для увеличения прочности сцепления полимерных материалов (например, фоторезиста, паяльной маски) к поверхности меди.

В патенте компании MEC Co Ltd авторами предложен состав раствора микротравления, содержащий (г/л): муравьиную кислоту (76%) 70,2; оксид меди (II) 32,5; хлорид натрия 3; формиат натрия 40. Раствор распыляли при давлении 0,05 МПа (при температуре раствора 25 °C) на свежеосажденную гальваническую медь толщиной 20 мкм, после чего поверхность промывали дистиллированной водой, обрабатывали раствором 3,5%-ой соляной кислоты методом распыления в течение 10 секунд, затем промывали дистиллированной водой и высушивали. Прочность сцепления жидкой фоточувствительной паяльной маски толщиной 20 мкм (после ее отверждения) к обработанной поверхности составляет 0,87 Н/мм при глубине травления 0,1 мкм [120].

В растворах микротравления на основе органических кислот в качестве добавок, способствующих формированию более развитого микрорельефа, могут использоваться: низкомолекулярные производные азола (например, бензотиадиазол, бензимидазол, бензотриазол, 2-этилбензимидазол, 2-меркаптотиазол) в концентрации от 1,0 мг/л до 0,2 г/л [121]; соединения, содержащие аминогруппу, например, метиламин, этиламин, триэтаноламин и др. в концентрации 0,1-10,0 масс.% [122] или мочевина, тиомочевина, соли гуанидиния, ниацинамид, аминокислоты (глицин, аланин, валин, лейцин, изолейцин и цистеин) в концентрации 0,5-30,0 г/л [123]; полимеры типа четвертичной соли аммония со средней молекулярной массой 1000 и более в концентрации от 0,0002 до 0,005 масс.% [122].

В патенте немецкой компании Atotech [124] авторами предложен раствор микротравления, содержащий ионы меди (20-40 г/л), галогенид-ионы (1-20 г/л), органическую кислоту (1-50 г/л), соответствующую соль органической кислоты (1-50 г/л) и в качестве компонента, способствующего формированию развитого микрорельефа – соединение (в концентрации от 0,05 до 20 мг/л), структура которого представлена на рисунке 1.20.



X^- – подходящий анион, выбранный из группы галогенидов;

R1 – водород или радикал (метил, этил, н-пропил, изопропил, фенил, бензил);

R2, R3, R4 – водород или радикал (метил, этил, н-пропил, изопропила);

R3 и R4 должны быть идентичны

Рисунок 1.20 – Структура химического соединения, способствующего формированию развитого микрорельефа [124]

Авторами приведены данные по шероховатости (параметры Ra, Rmax) и относительное увеличение площади поверхности (RSAI) медной поверхности, обработанной методом распыления раствора, содержащего (г/л): хлорид меди (II) 55; хлорид натрия 41; муравьиная кислота 28; формиат натрия 95; глюконат натрия 10; 4-(3,6-диметил-1,3-бензотиазол-3-иум-2-ил)-N,N-диметиламилина хлорид или Тиофлавин Т 10 мг/л. Параметры шероховатости обработанной медной фольги (при глубине травления 1 мкм) – Ra 0,322 мкм, Rmax 2,0 мкм, RSAI 119,6 %, а для гальванически осажденной меди 0,296 мкм, 2,0 мкм, 133,2 % соответственно.

Г. Органосилановые покрытия

Расширение технических возможностей и потребность в беспроводной передаче данных требуют использования высокочастотных функций электронных устройств. Так в авиационной, космической, атомной и телекоммуникационной промышленности на данный момент активно используются СВЧ печатные платы. Диапазон рабочих частот таких электронных устройств в зависимости от области применения может достигать до нескольких десятков гигагерц. Главным критерием применяемым к СВЧ платам является скорость передачи и качество сигнала. Большой вклад в надёжность работы данного типа ПП вносит подготовка поверхности перед прессованием внутренних слоёв печатных плат или перед нанесением паяльной маски.

Для печатных плат, работающих при низких частотах, обработка медной поверхности перед прессованием заключается в формировании шероховатого адгезионного слоя, который повышает прочность сцепления с препрегом за счёт механического «сцепления». Для СВЧ плат подобная подготовка не подходит. Известно, что при переходе от низких частот к высоким и сверхвысокочастотным возникает так называемый «скин-эффект». Негативное влияние «скин-эффекта» заключается в том, что шероховатость поверхности медных дорожек увеличивает эффективный путь сигнала, время его прохождения, а также вносит вклад в его потерю [9, 125].

При прохождении тока на поверхности проводника возникает «скин-слой» – это слой, на глубину которого может проникнуть сигнал при определённой частоте. На рисунке 1.21 представлена зависимость толщины скин-слоя от частоты проходящего тока.

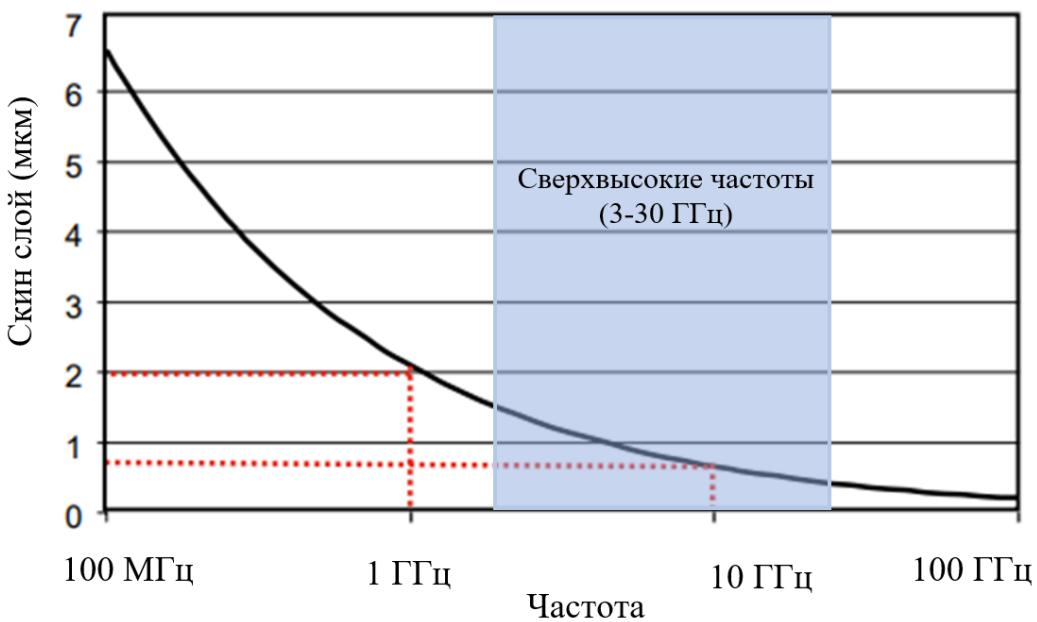


Рисунок 1.21 – Зависимость толщины скин-слоя от частоты проходящего тока [8]

При прохождении тока «низкой» частоты (< 1 ГГц) толщина скин-слоя составляет более 2 мкм и шероховатость медной поверхности практически не влияет на длину эффективного пути сигнала (рисунок 1.22 а). При переходе на более высокие частоты (> 3 ГГц) толщина слоя уменьшается и составляет от $\sim 1,5$ мкм и менее, а длина пути и сопротивление увеличиваются (рисунок 1.22 б).

«Низкие» частоты $< 1\text{ГГц}$ «Высокие» частоты $> 3\text{ГГц}$

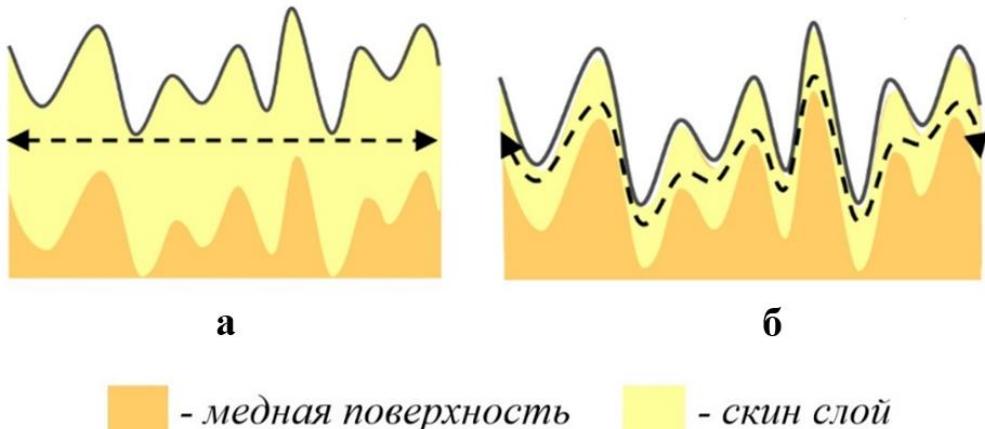


Рисунок 1.22 – Влияние частоты проходящего сигнала на толщину скин-слоя и длину эффективного пути [102]

Рассчитать толщину скин-слоя δ (м) можно по формуле 1.21 [9]:

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\pi \cdot f \cdot \mu \cdot \sigma}} \quad (1.21)$$

где f – частота, Гц;

μ – магнитная проницаемость ($\text{Гн}/\text{м}$);

σ – удельная электропроводность, $\text{См}/\text{м}$ материала.

Таким образом, подготовка медной поверхности СВЧ плат с целью увеличения прочности сцепления меди с различными полимерными материалами (например, препрег, паяльная маска) должна заключаться в формировании адгезионного слоя, который позволит сигналу проходить без каких-либо изменений длины эффективного пути или сопротивления [8].

Для увеличения прочности сцепления медной поверхности токопроводящих дорожек СВЧ плат с препрегом используют промоторы адгезии – вещества, действующие на границе между полимером и металлической поверхностью, обеспечивая прочную связь между этими материалами. В качестве промоторов адгезии могут использоваться органосилиановые соединения с общей формулой 1.22 [126]:



где R – алкил, арил или органофункциональная группа; OR' – метокси или этокси группа.

Подходящими под данную формулу соединениями являются, например:



(н-Октилтриэтоксисилан)



(Аминоэтиламинопропилtrimетоксисилан)

Органосиланы образуют химические связи с металлической поверхностью и функциональными группами смол, обеспечивая прочное соединение. Таким образом, увеличить прочность сцепления без формирования развитого микрорельефа можно с помощью обработки поверхности нетравяющими промоторами адгезии (NEAP – non-etching adhesion promoter). Авторами работы [9] показано, что подготовка поверхности с помощью органосиланов способствует снижению потери сигнала на 10% при частоте тока 25 ГГц (по сравнению с оксидированием).

В производстве печатных плат используется широкий спектр полимерных связующих, например, эпоксидная смола, полиимиды, бисмалеимид триазин (Bismaleimide Triazine, сокращенно BT) и др. [15]. На рисунке 1.23 представлены функциональные группы некоторых видов полимерных систем, с которыми органосилановые соединения могут образовывать химические связи [8]. Образование связей происходит посредством реакции присоединения или конденсации.

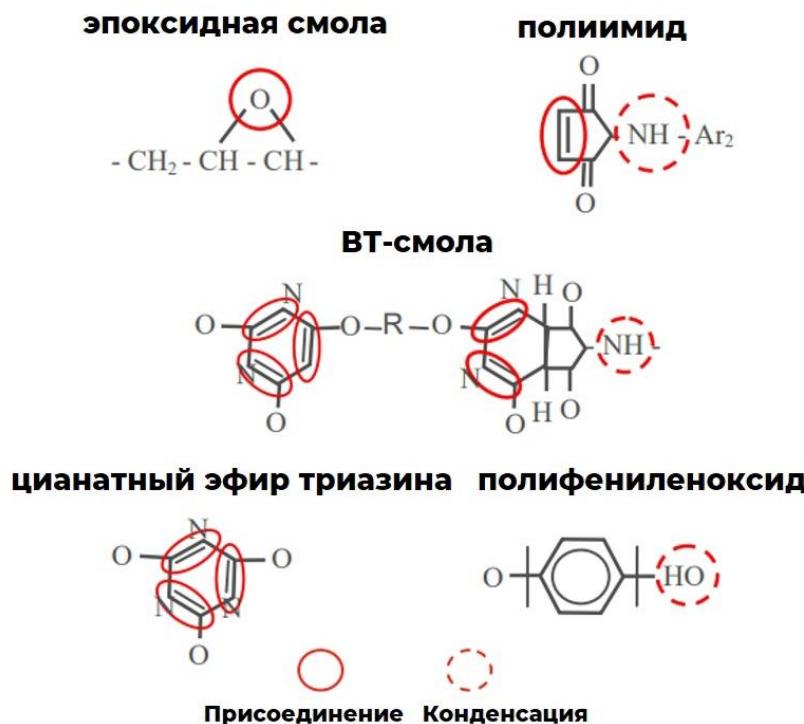


Рисунок 1.23 – Функциональные группы различных полимерных систем [8]

Компанией Atotech была предложена технология адгезионной подготовки SecureTM HFz, которая не предусматривает микротравления медной поверхности и формирования развитого микрорельефа. Технология основана на нанесении слоя олова и последующем формировании органосилианового покрытия, которое за счёт химических связей увеличивает прочность сцепления меди к смоле.

Технология включает в себя несколько стадий [101]:

1. *Щелочная очистка.* Является дополнительным этапом очистки. Используется в том случае, если требуется тщательная очистка от органических остатков, таких как сухой плёночный фоторезист и маслянистые отпечатки пальцев.

2. *Кислая очистка.* На данном этапе происходит удаление оксидных пленок и моющих средств с поверхности.

3. *Иммерсионное оловянирование.* Стадия необходима для нанесения тонкого (0,05-0,15 мкм) слоя олова на поверхность меди.

4. *Активация.* В данной технологии назначением стадии активации поверхности является преобразование олова в оксиды или гидроксиды, с которыми и будет образовывать связи органосилиан:



В работе [127] для «активации» поверхности авторами использовался щелочной раствор с нитритом натрия в качестве окислителя (концентрации авторами не указаны).

5. *Обработка органосиланами.* После образования равномерного тонкого оксидного слоя заготовку обрабатывают в водном растворе органосиланов. Во время приготовления раствора происходит реакция гидролиза с последующей конденсацией в растворе. Органосилан образует связи с кислородом, формируя линейную цепь (рисунок 1.24) [125].

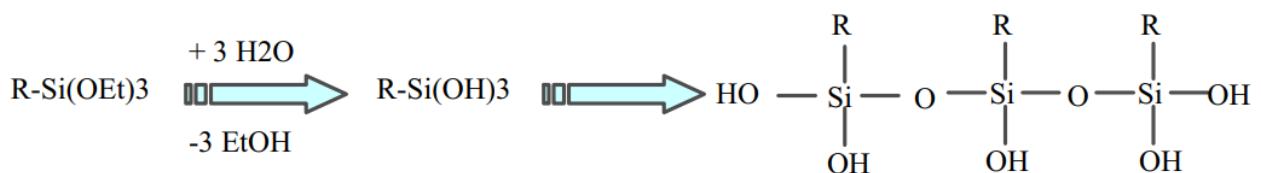


Рисунок 1.24 – Реакции гидролиза и конденсации, протекающие в процессе приготовления раствора органосилана [125]

Органосиланы способны образовывать ковалентные связи с оксидом/гидроксидом олова и смолой, обеспечивая прочное соединение между медной поверхностью и полимерной матрицей (рисунок 1.25).

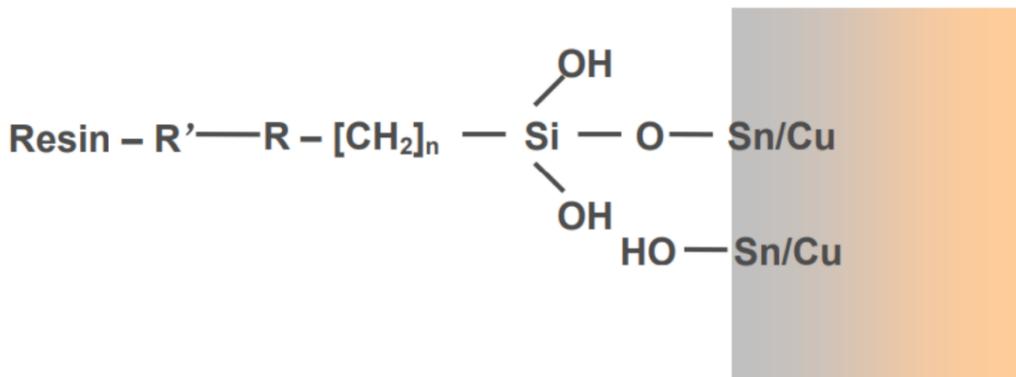


Рисунок 1.25 – Образование связи между смолой и медной поверхностью с помощью органосилианов [8]

Технология не нашла широкого применения, поскольку при определённых условиях олово или его сплавы (например, Cu_6Sn_5) могут образовывать усы и дендриты, наличие которых вызывает опасность короткого замыкания [8]. Несмотря на это, идея, лежащая в основе данной технологии, является весьма перспективной.

Выводы из аналитического обзора литературы

1. Разработка технологий модификации медной поверхности с целью увеличения адгезии к неметаллическим слоям и покрытиям является весьма актуальной научно-технической задачей, поскольку российских технологий, удовлетворяющих современным требованиям по функциональным характеристикам формирующегося слоя и технологичности растворов не существует.

2. Модификация медной поверхности перед прессованием внутренних слоев и нанесением полимерных материалов (например, фоторезиста, паяльной маски) является одной из важнейших стадий изготовления МПП, от которых зависит ее надежность.

3. Для увеличения прочности сцепления с неметаллическими слоями и покрытиями на медной поверхности (ТПР, фольга) формируют адгезионный слой.

4. Оксидирование – стандартный процесс (ГОСТ 23661-79) формирования шероховатого адгезионного слоя непригоден для высокоточных МПП из-за низкой коррозионной и термо- стойкости адгезионного слоя.

5. Современные процессы подготовки медной поверхности перед прессованием внутренних слоев основаны на микротравлении поверхности и формировании на ней металлоорганического слоя, обеспечивающего высокую прочность сцепления меди с препрегом за счет механических и химических связей.

6. Основными компонентами раствора для формирования адгезионного шероховатого слоя на поверхности ТПР внутренних слоев МПП перед прессованием являются:

- неорганическая кислота (серная или фосфорная);
- окислитель (перекись водорода);
- ингибитор коррозии (триазолы, бензотриазолы, имидазолы, бензимидазолы);
- галогенид-ионы (в основном, хлорид-ионы).

Рекомендуемые рабочие параметры процесса: τ 1-2 минуты; t 30-40 °C.

Средняя глубина травления меди 1,5-2,5 мкм.

7. Для СВЧ ПП нежелателен развитый микрорельеф поверхности ТПР, так как шероховатость проводника приводит к возникновению скин-эффекта и частичной потере мощности сигнала.

8. Обработку поверхности СВЧ ПП проводят в растворах нетравяющих промоторов адгезии, которые за счёт образования ковалентных связей с оксидами/гидроксидами металлов и смолой препрега увеличивают прочность сцепления внутренних слоёв ПП.

9. Основными компонентами растворов для формирования адгезионного шероховатого слоя на медной поверхности перед нанесением фоторезиста и паяльной маски являются:

- неорганическая или органическая кислота (серная, муравьиная и др.)
- окислитель (пероксид водорода, персульфат калия)
- галогенид-ионы
- органические добавки (азолы и их производные, полимеры типа четвертичных солей аммония и др.)

Рекомендуемые рабочие параметры процесса: τ 30-180 с; t 25-40 °C.

Средняя глубина травления меди 0,5-1,0 мкм (под фоторезист) и 1,0-1,5 мкм (под паяльную маску).

Глава 2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Подготовка поверхности образцов

В качестве образцов использовались пластины фольгированного с двух сторон диэлектрика FR4, который представляет собой композиционный материал, состоящий из стекловолокна и эпоксидной смолы. Выбор данного материала в качестве образцов обусловлен его широким применением в производстве печатных плат. Фольгированный диэлектрик FR4 служит базовым материалом в производстве различных видов печатных плат в связи с его высокими эксплуатационными и технологическими характеристиками.

Предварительная подготовка образцов включала следующие стадии:

1.1. Химическое обезжиривание

Для приготовления разрабатываемого раствора расчетное количество гидроксида натрия при постоянном перемешивании растворяли в дистиллированной воде, после его полного растворения последовательно вводили расчетные количества исследуемых добавок. Далее раствор доводили до необходимого объема дистиллированной водой.

Для приготовления раствора обезжиривания зарубежного аналога в химический стакан объемом 1000 см³ наливали 900 мл дистиллированной воды и при перемешивании вводили 100 мл композиции BondFilm Cleaner ALK [128].

Образцы погружались в раствор очистки на 3,5 минуты при температуре рабочего раствора 70 °С. Далее проводилась обязательная 2-х стадийная промывка в горячей воде с целью удаления мыл и эмульсий неомыляемых жиров, затем в холодной воде с целью удаления остатков загрязнений и моющего раствора. Потери от испарения (вследствие высокой рабочей температуры раствора) восполнялись дистиллированной водой.

1.2. Кислая очистка медной поверхности

Для приготовления разрабатываемого раствора очистки расчетные количества органических и неорганических кислот при постоянном

перемешивании растворяли в дистиллированной воде, после чего раствор доводили до необходимого объема дистиллированной водой.

Для приготовления раствора зарубежного аналога в химический стакан объемом 1000 см³ наливали 900 мл дистиллированной воды и при перемешивании вводили 100 мл композиции Acidclean UC [129].

Обработку в растворе очистки проводили в течение 4 минут при температуре раствора 40 °С. Затем образец извлекали из раствора и промывали в двух отдельных емкостях дистиллированной водой.

2. Предmodификация поверхности образцов

В зависимости от способа формирования адгезионного слоя предmodификация поверхности проводилась в различных растворах и имела определённое назначение.

2.1. Предmodификация поверхности перед формированием металлоорганического слоя (кондиционирование) проводится с целью формирования равномерного и сплошного металлоорганического слоя на этапе модификации, а также предотвращения попадания загрязняющих веществ в раствор модификации.

Для приготовления разрабатываемого раствора расчетное количество ингибитора коррозии растворяли в расчетном количестве растворителя при перемешивании до полного растворения, затем раствор доводили до необходимого объема дистиллированной водой.

Для приготовления раствора зарубежного аналога в химический стакан объемом 1000 см³ наливали 980 мл дистиллированной воды и при перемешивании вводили 20 мл композиции BondFilm Activator [130].

Обезжиренные образцы после промывки обрабатывались в растворе активации в течение 90 с при температуре рабочего раствора 35 °С. Далее образцы сразу погружались в раствор формирования адгезионного металлорганического слоя.

2.2. Предmodификация перед формированием слоя органосиланов заключалась в обработке поверхности в течение 30-90 секунд в щелочном

растворе, содержащем окислители (рН 11-12), при температуре 30-60 °С. Далее проводилась тщательная промывка образцов в дистиллированной воде.

Некоторые варианты обработки включали в себя предварительную стадию иммерсионного оловянирования поверхности меди в растворе, содержащем 10-14 г/л Sn^{2+} (в виде метансульфоната олова), 25-45 г/л метансульфоновой кислоты, 250-300 г/л лимонной кислоты, 80-100 г/л тиомочевины, 20-30 г/л гипофосфита натрия и 150-200 г/л высокомолекулярного соединения из класса полиалкиленгликолей (t 22-25 °С, τ 2 мин).

2.2 Формирование адгезионного слоя

Формирование металлоорганического слоя

Для приготовления разрабатываемого раствора в стакан объемом 1000 см³ наливали 600 мл дистиллированной воды и при постоянном перемешивании добавляли расчетное количество серной кислоты (не допуская сильного разогрева раствора), затем поочередно добавляли расчетные количества ингибиторов коррозии и исследуемых добавок. После полного растворения данных компонентов добавляли расчетное количество соляной кислоты (в качестве источника хлорид-ионов) и пероксида водорода. Объем раствора доводили дистиллированной водой до 1000 мл.

Для приготовления раствора зарубежного аналога в стакан объемом 1000 см³ наливали 695 мл дистиллированной воды и при перемешивании последовательно растворяли 250 мл композиции BondFilm Part A, 35 мл композиции Hydrox 35 и 20 мл композиции BondFilm Starter.

Образцы обрабатывали в растворе модификации в течение 75 секунд при температуре раствора 35 °С.

После обработки в растворе модификации образцы промывали дистиллированной водой, остатки влаги убирали фильтровальной бумагой, затем сушили в сушильном шкафу в течение 50 секунд при температуре 65 °С.

Формирование шероховатого слоя в сернокислом растворе микротравления

Для приготовления 1 литра раствора микротравления в химический стакан

объемом 1000 см³ наливали 500 мл дистиллированной воды и при перемешивании последовательно вводили расчетные количества кислоты (не допуская сильного разогрева раствора), пятиводного сульфата меди, ингибитора коррозии и хлорида натрия. После полного растворения компонентов в раствор вводили расчетное количество пероксида водорода и доводили объем раствора дистиллированной водой до литра.

Для приготовления 1 литра раствора микротравления из импортных композиций в химический стакан объемом 1000 см³ наливали 650 мл дистиллированной воды и при постоянном перемешивании последовательно приливали 130 мл концентрата CupraEtch UA 75, 100 мл концентрата CupraEtch Starter и 35 мл концентрата Hydrox 35 [131].

Обработку проводили в течение 60-90 секунд при температуре раствора 35 °С.

Формирование шероховатого слоя в формиатном растворе микротравления

Для приготовления 1 литра раствора микротравления в химический стакан объемом 1000 см³ наливали 500 мл дистиллированной воды и при перемешивании последовательно вводили расчетные количества хлорида или сульфата меди II (в качестве источника ионов меди), хлорида натрия, муравьиной кислоты и добавок.

Для достижения заданного значения pH раствора микротравления использовали концентрированный раствор гидроксида натрия (432 г/л). Контроль pH производили с помощью pH-метра pH-410 производства компании «Аквилон».

После полного растворения компонентов раствора и корректировки pH объем раствора доводили дистиллированной водой до литра.

Процесс проводили при температуре исследуемого раствора 25-40 °С в течение 1-3 минут. Перемешивание раствора осуществлялось барботированием.

После микротравления образцы промывали в дистиллированной воде и затем в 10 %-ом растворе соляной кислоты в течение 1 минуты при температуре 25 °С. Далее образцы повторно промывали в дистиллированной воде, остатки влаги убирали фильтровальной бумагой и проводили сушку в сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение 40 секунд.

Формирование слоя органосиланов

Очищенную и обработанную в щелочном растворе окислителя поверхность меди обрабатывали в течение 3-х минут при температуре раствора 25 °C в водном растворе, содержащем расчетное количество органосилана.

2.3 Определение скорости травления меди

Скорость травления определяли гравиметрическим методом. Масса образца измерялась на аналитических весах CE224-C с точностью 0,0001 г до и после стадии микротравления. Скорость травления v (мкм/мин) рассчитывали по формуле 2.1:

$$v = \frac{\Delta m \cdot 10^4}{\rho \cdot S \cdot \tau} \quad (2.1)$$

где $\Delta m = (m_1 - m_2)$ – разность масс образца до (m_1) и после (m_2) травления, г;
 ρ – плотность меди, г/см³;
 S – площадь образца, см²;
 τ – продолжительность травления, мин [132].

2.4 Электрохимические измерения

Диаграммы коррозии получали согласно методике, описанной в стандарте ASTM G3-14 с помощью потенциостата/гальваностата Autolab PGSTAT302N (Metrohm Autolab, Нидерланды) в потенциодинамическом режиме в исследуемых растворах со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с. В качестве рабочих электродов использовали образцы электролитической медной фольги, рабочая геометрическая площадь поверхности составляла 1 см². Электродные потенциалы измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода марки ЭСр-10103/3.5 и пересчитывали значения относительно нормального водородного электрода. В качестве вспомогательного электрода использовался платинированный титан.

Плотность тока коррозии (i_{corr}) определяли методом экстраполяции

тафелевых кривых, согласно которому значения E_{corr} и i_{corr} определяются как координаты точек пересечения экстраполированных анодного и катодного тафелевых участков вольтамперограмм.

Для проведения импедансометрических исследований использовали потенциостат/гальваностат Autolab PGSTAT302N со встроенным блоком FRA. Частотные зависимости импеданса измеряли в потенциостатическом режиме при потенциалах разомкнутой цепи с наложением гармонического сигнала амплитудой 10мВ в частотном диапазоне 0,1 Гц – 100 кГц.

Эксперимент проводили в трёхэлектродной электрохимической ячейке объёмом 250 мл. В качестве рабочего электрода использовали образцы из электролитической медной фольги с односторонней рабочей поверхностью 1 см^2 . Непосредственно перед проведением эксперимента медный образец шлифовали абразивной бумагой Р-1500 и полировали пастой ГОИ, после чего обезжиривали венской известью. После каждой операции подготовки поверхности образец промывали дистиллированной водой. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод марки ЭСр-10103/3.5.

Измерения выполняли при температуре растворов 20°C без перемешивания раствора.

Обработку полученных спектров импеданса и моделирование эквивалентных схем, адекватно отражающих экспериментальные зависимости, выполняли при помощи встроенной программы в пакете NOVA 2.1. Для одних и тех же условий эксперимента импедансные спектры повторяли не менее двух раз на свежеполированных образцах.

2.5 Изучение состава покрытий с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на спектрометре OMICRON ESCA+ (Германия) с алюминиевым анодом, снабженным монохроматическим источником рентгеновского излучения AlK α XM1000 (с энергией излучения 1486.6 эВ и

мощностью 252 Вт). Для устранения локального заряда на анализируемой поверхности использовали нейтрализатор заряда CN-10 с током эмиссии 4 мА и энергией пучка 1 эВ. Энергия пропускания анализатора составляла 50 эВ для обзорного спектра и 20 эВ – для отдельных спектров элементов.

Регистрация спектров проводилась полусферическим детектором-анализатором Argus.

Давление в камере анализатора не превышало 10^{-9} мбар. Все спектры накапливались не менее трех раз. Флуктуация положения пиков не превышала ± 0.3 эВ. Положения спектров стандартизировали относительно пика C1s углеводородных загрязнений из атмосферы с максимумом при 285 эВ. Разделение спектров на компоненты проводили после вычитания фона, определенного по методу Ширли [133]. При количественном анализе использовали коэффициенты чувствительности Скофилда [134], которые были скорректированы анализом солей с известным составом, а также длины свободных пробегов электронов, находящихся на этих оболочках.

2.6 Анализ микрорельефа медной поверхности

Трехмерные изображения рельефа и профилограммы поверхности были получены бесконтактным способом с помощью оптического 3D-профилометра (модель SuperView W1, CHOTEST, Китай), принцип действия которого основан на интерференции света. Прибор обеспечивает вертикальное разрешение (ось Z) 0,1 нм, что позволяет анализировать профиль поверхности с высокой точностью (погрешность 0,3 %). Область исследования площадью $195,8 \times 195,8$ мкм регистрировалась с помощью интерферометрического объектива Nikon CF Plan 50x/0.55 DI EPI.

В соответствии с ISO 4287:1997 в качестве критериев оценки шероховатости поверхности были выбраны следующие параметры: R_a – среднее арифметическое абсолютных значений отклонений профиля поверхности в пределах базовой длины; R_z – максимальная высота профиля, которая рассчитывается как сумма абсолютных значений наибольшего выступа профиля и наибольшей впадины

профиля в пределах базовой длины; RSm – средняя ширина элементов профиля² в пределах базовой длины.

Относительное увеличение площади поверхности (%) после обработки в растворе микротравления рассчитывали по формуле 2.2:

$$\text{Относительное увеличение площади } \Pi_e (\%) = \frac{S_{i2} - S_{i1}}{S_{i1}} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

где S_{i2} – истинная площадь поверхности после обработки, мкм^2 ;

S_{i1} – истинная площадь поверхности до обработки, мкм^2 .

Истинную площадь поверхности определяли с помощью программного обеспечения конфокального лазерного микроскопа LEXT-OSL4100 (Olimpus) на полученных изображениях поверхности с геометрической площадью 67 170,607 мкм^2 .

2.7 Исследование морфологии поверхности

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

Изображения были получены с помощью ETD-детектора в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10-20 кВ, зондовом токе 0,1-0,4 нА, размере диафрагмы 20 мкм , рабочей дистанции 6-11 мм в высоком вакууме. Съемку исследуемых образцов производили с 2500 и 5000 кратным увеличением при длине 25 см диагонали растрового изображения на мониторе, как устройства первичного вывода информации.

2.8 Изготовление шлифов

Для изготовления микрошлифов образец фиксировали в форме для заливки перпендикулярно поверхности дна. Далее форму заливали эпоксидной смолой с отвердителем (TJ 2568) в отношении 4,5:1 (при замешивании смолы в нее добавляли порошок графита).

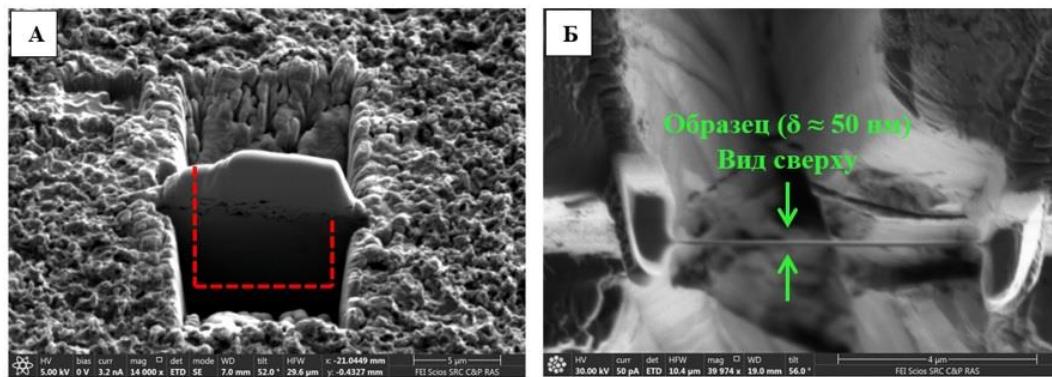
² Элемент профиля – выступ и прилегающая к нему впадина профиля

После полного отверждения смолы микрошлифы подготавливались путем шлифования на шлифовально-полировальном станке Alpha-600 (компании Trojan) в несколько стадий с последовательным уменьшением размера зерна абразивного материала (зернистость шлифовальной бумаги 400, 800, 1200) и полировки на шелковом и вискозном сукнах в три стадии с использованием алмазных суспензий на водной основе с размером абразивных частиц 9, 3 и 1 мкм соответственно.

Последующее травление проводили для удаления нанесённой в процессе шлифования и полирования меди и выявления четкой границы между образцом и смолой. Состав раствора травления (мл): 25% NH₄OH 10, 37% H₂O₂ 1, вода дистиллированная 10 [135, 136].

2.9 Определение толщины и элементного состава поверхностного металлоорганического слоя

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 2.1 А), далее сформированную пластину – ламеллу «надрезали» (красная пунктирная линия) пучком ионов галлия по периметру (рисунок 2.1 А), извлекли с помощью микроманипулятора, перенесли на специальную сетку и провели полировку поверхности пучком ионов до снижения толщины до ~50 нм (рисунок 2.1 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 2.1 – СЭМ-изображения ламеллы на различных этапах изготовления

Тонкий срез (50 нм) перпендикулярный поверхности размером 5×8 мкм анализировали на просвечивающем электронном микроскопе FEI Osiris для определения толщины и элементного состава металлоорганического слоя.

2.10 Определение отклонения цветовых характеристик

Цветовые характеристики сформированных на поверхности медной фольги металлоорганических пленок определялись с помощью портативного спектрофотометра X-Rite серии Ci60 по методике CIELAB. Согласно данной методике, каждому цвету присваиваются три числовых значения (L^* , a^* , b^*), которые определяют расположение исследуемого цвета в трехмерной координатной системе (рисунок 2.2). Координата L^* характеризует яркость, a^* – меру интенсивности зелёного (отрицательного) или красного (положительного) компонента спектра, b^* – меру интенсивности синего (отрицательного) или жёлтого (положительного) компонента спектра.

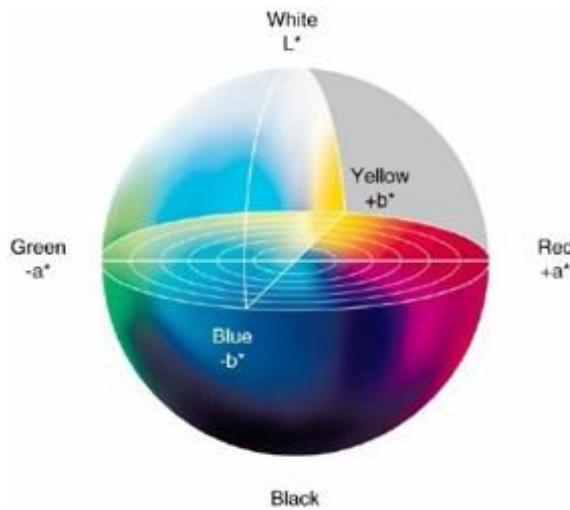


Рисунок 2.2 – Трехмерная (L, a, b) координатная система [106]

Метод CIELAB позволяет сравнить два цвета, сопоставив описывающие их числовые значения. Параметр цветоразличия (ΔE), который характеризует отклонение цветовых характеристик от эталонного значения рассчитывается по формуле 2.3 [137, 138]:

$$\Delta E = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2} \quad (2.3)$$

где индекс 1 обозначает исследуемый образец, а индекс 2 относится к эталонному образцу.

2.11 Определение коррозионной стойкости металлоорганического слоя

Для оценки коррозионной стойкости металлоорганического слоя использовался раствор, содержащий 1 масс. % серной кислоты и 1 масс. % пероксида водорода.

Раствор каплями наносился на поверхность образца, затем фиксировалось время (в секундах) начала растворения покрытия (появление розового окраса). Коррозионный тест проводился по три раза для каждого образца, затем рассчитывалось среднее арифметическое значение для времени растворения металлоорганического покрытия. Данный метод не предполагает получения абсолютных значений, а является сравнительным.

2.12 Определение осыпаемости металлоорганического слоя

Осыпаемость металлоорганического адгезионного слоя оценивали по предложенной нами методике, в соответствии с которой на образцы накатывающими движениями обрезиненным валиком (при одинаковом усилии, соответствующем нагрузке 500 г) наклеивалась адгезивная лента и через 2-3 минуты отрывалась под углом 90° относительно исследуемого образца.

Относительное количество оставшегося на адгезионной ленте покрытия определяли с помощью спектрометра EDX-7000 (Shimadzu, Япония) методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Метод основан на зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции химического элемента от его концентрации на анализируемой поверхности. При облучении образца мощным потоком рентгеновского излучения возникает характеристическое флуоресцентное излучение атомов, интенсивность которого пропорциональна их концентрации в образце. Излучение разлагается в спектр при помощи кристаллов-анализаторов, далее с помощью детекторов и счетной электроники измеряется его интенсивность [137, 138].

Относительная осыпаемость адгезионного слоя оценивалась по формуле 2.4:

$$\nu = \frac{I_1}{I_2} \quad (2.4)$$

где индекс 1 обозначает исследуемый образец, а индекс 2 относится к эталонному образцу.

2.13 Определение прочности сцепления обработанной медной поверхности с неметаллическими материалами

Прочность сцепления обработанной поверхности меди с неметаллическими материалами (эпоксидной смолой ЭД-16, сухим пленочным фоторезистом и сухой паяльной маской) определяли *методом нормального отрыва (метод грибков)* с помощью цифрового адгезиметра PosiTest AT-A. Метод основан на измерении минимального разрывного напряжения, необходимого для отделения или разрыва покрытия в направлении, перпендикулярном поверхности основы [137, 138].

Прочность сцепления эпоксидной смолы с обработанной поверхностью

Эпоксидную смолу ЭД-16 смешивали с полиэтиленполиамином в соотношении 10:1 и наносили тонким ровным слоем на очищенную и обезжиренную изопропиловым спиртом поверхность «грибка», затем «грибок» прижимали к поверхности образца. Образцы с приклеенными «грибками» помещали в сушильный шкаф разогретый до 65 °С на 2 часа до полной полимеризации смолы. После сушки режущим инструментом прорезали область до металла вокруг «грибка». Образец с наклеенным «грибком» помещали в зажимное устройство адгезиметра, не допуская перекоса. Испытание проводили при постоянной скорости увеличения нагрузки не более 0,2 МПа/с. Записывали значение разрывного усилия в момент отрыва «грибка» и осматривали поверхность разрыва, отмечая характер разрушения.

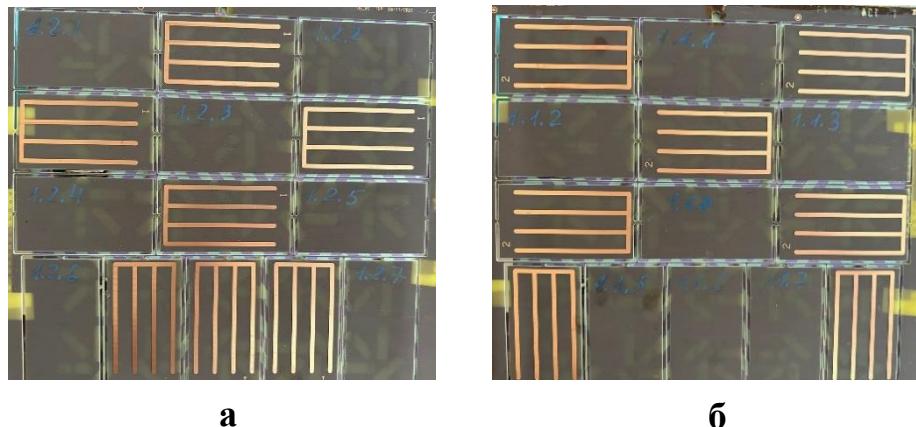
Прочность сцепления сухого пленочного фоторезиста и сухой пленочной паяльной маски с обработанной поверхностью

На обработанный в растворах очистки и микротравления образец наносили сухой пленочный фоторезист/паяльную маску и экспонировали в соответствии с п. 2.16 Методики эксперимента. Эпоксидный клей подготовливали согласно инструкции производителя и наносили тонким слоем на очищенную и обезжиренную поверхность «грибка», затем прижимали грибок к фоторезисту/паяльной маске и выдерживали, обеспечивая центровку склеиваемых поверхностей. После полимеризации клеевого соединения режущим инструментом прорезали покрытие до металла вокруг «грибка» и определяли прочность сцепления с помощью адгезиметра.

Определение прочности сцепления медной поверхности с препрегом

Прочность сцепления обработанной с гладкой стороны медной электролитической фольги с препрегом FR4 определяли в соответствии с ГОСТ 26246.0-89 [139]. Листы медной электролитической фольги размером 30x30 см последовательно обрабатывали по разработанной технологии подготовки внутренних слоев к прессованию. Далее обработанные листы фольги спрессовывали с препрегом FR4 (DE104ML 1080 AT01) и на полученной заготовке

с двух сторон (рисунок 2.3) методом фотолитографии формировали медные дорожки шириной 3 мм (рисунок 2.4).



а – сторона 1; б – сторона 2

Рисунок 2.3 – Конфигурация медных дорожек на запрессованной заготовке

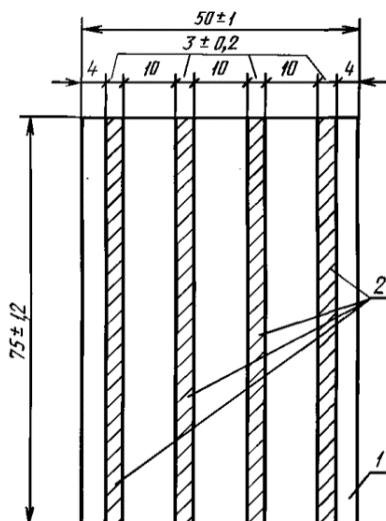


Рисунок 2.4 – Вид образца для определения прочности сцепления фольги с диэлектриком в соответствии с ГОСТ 26246.0-89 [139]

Край медной полоски вручную отрывали, фиксировали в зажимах разрывной машины и определяли минимальное устойчивое значение нагрузки, вызывающей отрыв полоски фольги на длину не менее 25 мм. За результат испытаний принимали минимальное значение 4-х измерений на одном образце с пересчетом полученного значения показателя на ширину полоски фольги 1 мм.

2.14 Определение смачиваемости поверхности

Для оценки эффективности растворов очистки использовали образцы фольгированного диэлектрика, поверхность которых предварительно загрязняли, погружая их на несколько секунд в 0,1% спиртовой раствор вазелинового масла и затем сушили в сушильном шкафу.

Оценку качества очистки поверхности меди в кислых растворах очистки поверхности (перед нанесением фотополимера) проводили в соответствии с ГОСТ Р 53432-2009 [77].

Очищенный образец опускали в дистиллированную воду, затем извлекали и удерживали его под углом 60°. Смачиваемость оценивали в секундах: если пленка воды сохранялась сплошной в течение 30 секунд, подготовку считали удовлетворительной.

Оценку качества очистки поверхности меди в щелочных растворах очистки поверхности (перед прессованием внутренних слоев) проводили в соответствии ГОСТ 23770-79 [64]. Смачиваемость оценивали в секундах: если пленка воды сохранялась сплошной в течение 60 секунд, подготовку считали удовлетворительной.

2.15 Гальваническое меднение

Гальваническое медное покрытие осаждали на образцы фольгированного диэлектрика из электролита УМ-Г3, разработанного на кафедре ИМиЗК для меднения сквозных отверстий многослойных печатных плат. Образец погружали в электролит так, чтобы контакт-зажим оставался сухим и не касался зеркала электролита. Осаждение медного покрытия проводили при оптимальной рабочей плотности тока 2 А/дм², время, рассчитанное с учетом требуемой толщины 25 мкм, составило 57 минут, температура электролита поддерживалась в диапазоне 25±3 °С, перемешивание осуществляли на магнитной мешалке со скоростью 450 об/мин. В качестве анодов использовались пластины из меди марки АМФ.

2.16 Нанесение и экспонирование светочувствительных материалов

Для нанесения сухого пленочного фоторезиста AQUA MER МАН115 (толщиной 38 мкм) и сухой паяльной маски DYNAMASK 5000 (толщиной 100 мкм) на предварительно очищенную и обработанную в растворе микротравления поверхность фольгированного диэлектрика использовали ламинатор сухого пленочного резиста RLM 419р.

При ламинации фоторезиста и паяльной маски разделительная полиэтиленовая пленка наматывается на одну из бобин, а полимерный светочувствительный слой с защитной майларовой пленкой проходит через нагревательные валы сверху и снизу. Образец пропускали через предварительно нагретые до оптимальной температуры (105-125 °С для фоторезиста, 55-65 °С для паяльной маски) валы, при этом скорость их вращения и прижимное усилие устанавливались в соответствии с технологическими паспортами. После ламинации образцы выдерживали при комнатной температуре в течение 15 минут.

Экспонирование проводили с помощью УФ-отвердителя модели UltraV-C1 N. Время экспонирования подбирали с помощью 21-ступенчатого клина Штоуффера в соответствии с технологическими паспортами.

Для полного отверждения паяльной маски заготовки подвергали тепловому воздействию при температуре 145-155 °С в сушильном шкафу с принудительным движением воздуха в течение 60 мин.

2.17 Удаление сухого пленочного фоторезиста

Поверхность фольгированного диэлектрика обрабатывали в растворе кислой отчистки (п 2.1 Методики эксперимента), затем промывали дистиллированной водой и погружали в разрабатываемый раствор микротравления (п 2.2), после чего снова промывали дистиллированной водой и высушивали. На подготовленный образец с помощью ламинатора сухого пленочного резиста наносили фоторезист и проводили экспонирование в соответствии с п. 2.16. Образец с экспонированным фоторезистом обрабатывали в растворе для удаления фоторезиста в течение 30-120

с при температуре раствора 55-60 °С, промывали дистиллированной водой, сушили и осматривали.

Работоспособность раствора оценивали по продолжительности процесса удаления экспонированного фоторезиста с поверхности меди. При этом фоторезист с медной поверхности должен удаляться полностью и небольшими фрагментами.

Для приготовления разрабатываемого раствора для удаления фоторезиста в расчетное количество аминоспирта последовательно при постоянном перемешивании вводили расчетные количества исследуемых добавок. Далее раствор доводили до необходимого объема дистиллированной водой. При смешивании компонентов необходимо следить за температурой раствора и в случае сильного нагрева охладить.

Для приготовления раствора зарубежного аналога в химический стакан объемом 1000 см³ наливали 900 мл дистиллированной воды и при перемешивании вводили 100 мл композиции Resist Stripper RR 3 [140].

Глава 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Исследование влияния состава растворов и режимных параметров процесса на функциональные характеристики адгезионного слоя

3.1.1 Формирование адгезионного слоя на поверхности ТПР внутренних слоев перед прессованием МПП

Современная технология подготовки поверхности ТПР внутренних слоев к прессованию включает в себя стадии очистки, активации и формирования адгезионного слоя (рисунок 3.1).



Рисунок 3.1 – Схема технологического процесса подготовки поверхности меди внутренних слоев печатных плат к прессованию [7, 88]

Основной стадией, обеспечивающей прочность сцепления между внутренними слоями МПП, является формирование адгезионного слоя на поверхности меди, что приводит к увеличению адгезии за счет механического сцепления с листами препрэга.

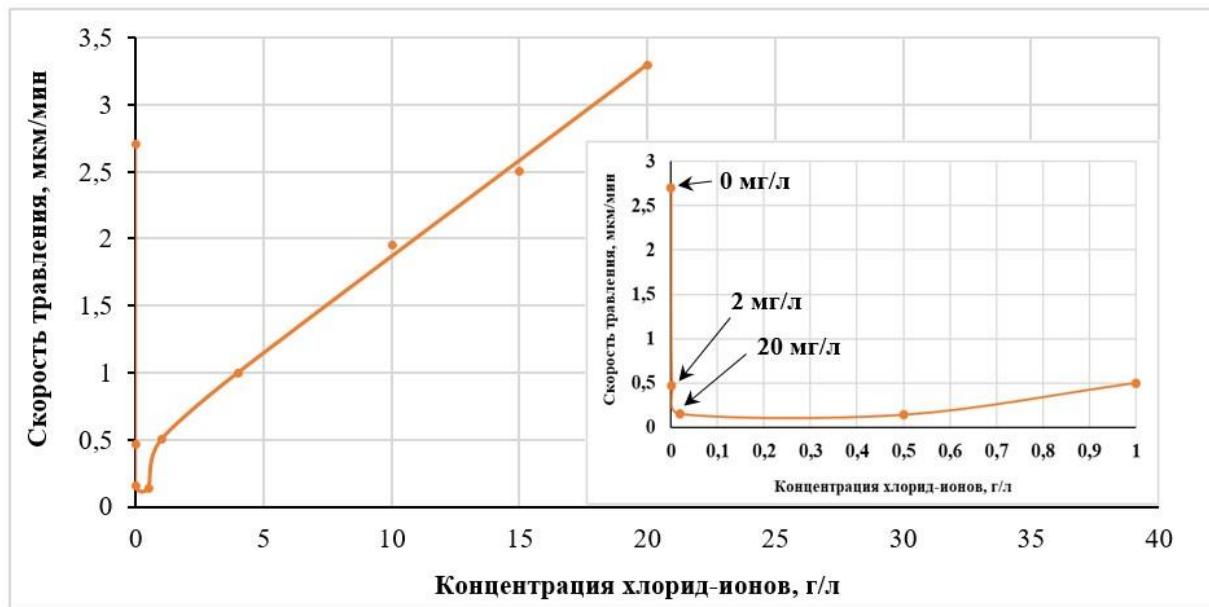
Процесс модификации поверхности меди с целью увеличения адгезии внутренних слоев МПП заключается в микротравлении медной поверхности с образованием шероховатого адгезионного слоя.

Компонентами раствора модификации, обеспечивающими процесс микротравления, являются минеральная кислота и окислитель. Наиболее распространенной системой микротравления, использующейся для подготовки поверхности меди внутренних слоев ПП к прессованию, является раствор, содержащий серную кислоту и пероксид водорода. С целью формирования развитого микрорельефа поверхности в раствор вводят галогенид-ионы и ингибиторы коррозии, в качестве которых используются соединения из класса азотосодержащих гетероциклических углеводородов. В качестве ингибиторов 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. Определены концентрации серной кислоты и пероксида водорода в растворе микротравления, позволяющие достичь высокой шероховатости поверхности при минимальной толщине стравившейся меди. Оптимальные концентрации серной кислоты и пероксида водорода в растворе микротравления составляют 80-100 г/л и 13-15 г/л соответственно.

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 3.2 результатов, при введении в раствор 2-20 мг/л хлорид-ионов скорость процесса снижается на порядок и далее не меняется с возрастанием концентрации хлорид-ионов до 500 мг/л. С дальнейшим увеличением концентрации хлорид-ионов в растворе скорость травления меди начинает возрастать и только после достижения концентрации хлорид-ионов в растворе 17 г/л и более начинает превосходить скорость травления меди в отсутствие в растворе хлорид-ионов.

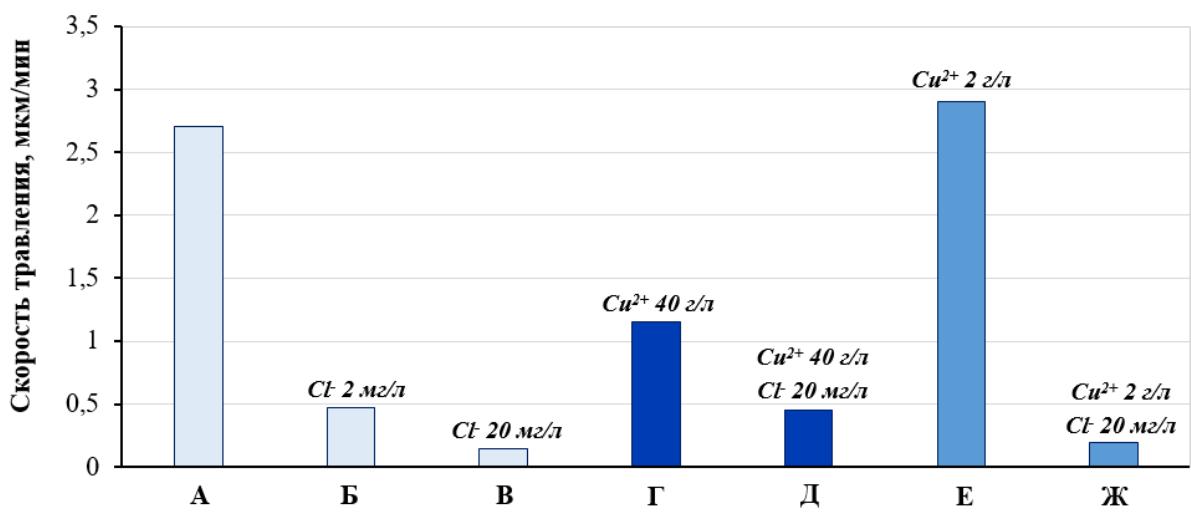
В отсутствие БТА снижение скорости травления меди при введении в раствор небольших количеств хлорид-ионов (до 0,5 г/л) м. б. связано с образованием труднорастворимой пленки соединений одновалентной меди с хлорид-ионами. Дальнейшее увеличение содержания хлорид-ионов приводит к увеличению скорости травления меди, что, по-видимому, является следствием увеличения растворимости пленки из-за образования водорастворимых соединений одновалентной меди с хлорид-ионами при избытке последних в растворе.



H_2SO_4 – 90 г/л; H_2O_2 – 15 г/л;

Рисунок 3.2 – Зависимость скорости травления меди от концентрации хлорид-ионов в растворе микротравления

Следует отметить, что снижение скорости травления при введении в раствор, содержащий серную кислоту и пероксид водорода, хлорид-ионов наблюдается не только в отсутствии ионов меди в растворе, но и при различном содержании ионов меди, которые накапливаются в растворе в процессе микротравления (рисунок 3.3).

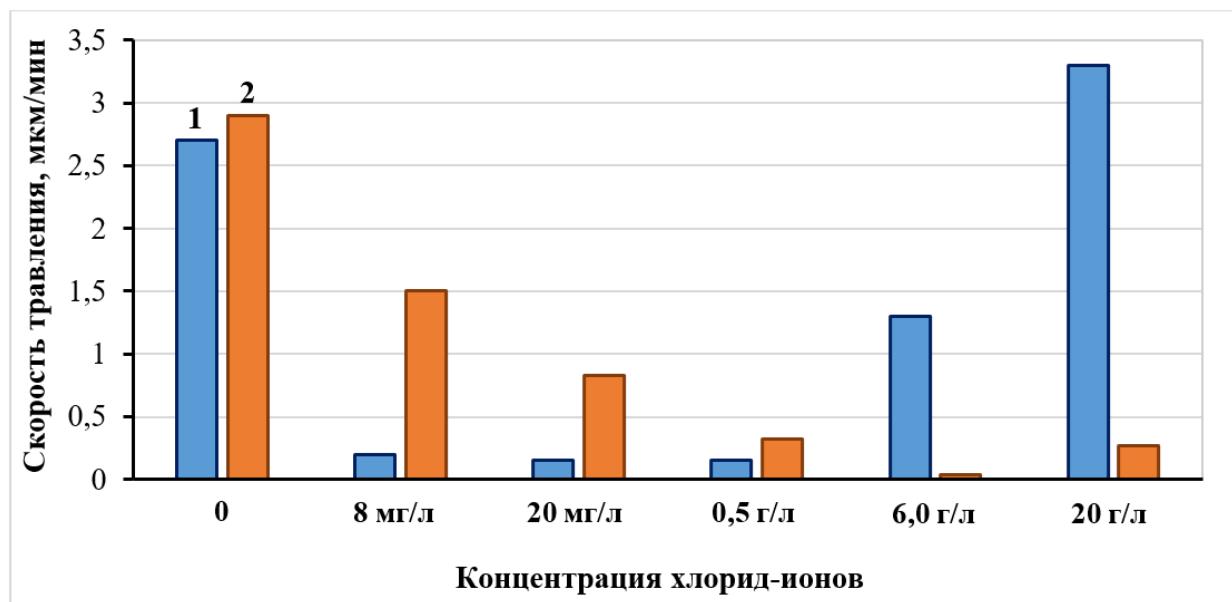


А-Ж: H_2SO_4 90 г/л; H_2O_2 15 г/л;

Рисунок 3.3 – Зависимость скорости травления меди от состава раствора микротравления

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 3.4). При увеличении концентрации хлорид-ионов (свыше 0,5 г/л) в растворе, содержащем БТА, происходит снижение скорости растворения меди, что, вероятно, является следствием образования в этих условиях более устойчивой пассивной пленки, состоящей из соединений Cu^+ , Cl^- и БТА.

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.

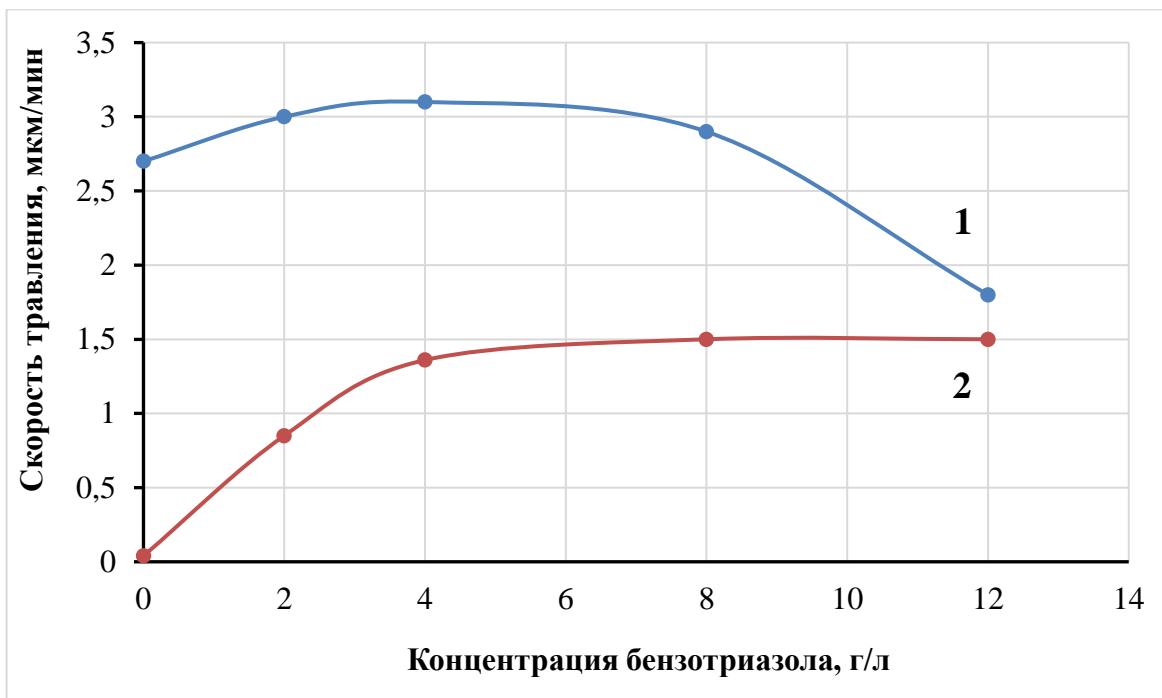


H_2SO_4 – 90 г/л; H_2O_2 – 15 г/л; БТА: (1) - 0 г/л; (2) - 8,0 г/л

Рисунок 3.4 – Зависимость скорости травления меди от концентрации хлорид-ионов в растворе микротравления

На рисунке 3.5 представлена зависимость скорости травления меди от концентрации бензотриазола в растворе микротравления. Из рисунка видно, что введение в раствор бензотриазола в концентрации 2-8 г/л способствует некоторому возрастанию скорости травления, а дальнейшее увеличение концентрации

бензотриазола приводит к снижению скорости растворения меди. В присутствии хлорид-ионов в растворе скорость травления стабилизируется на уровне $\sim 1,5$ мкм/мин при концентрации бензотриазола более 4 г/л.

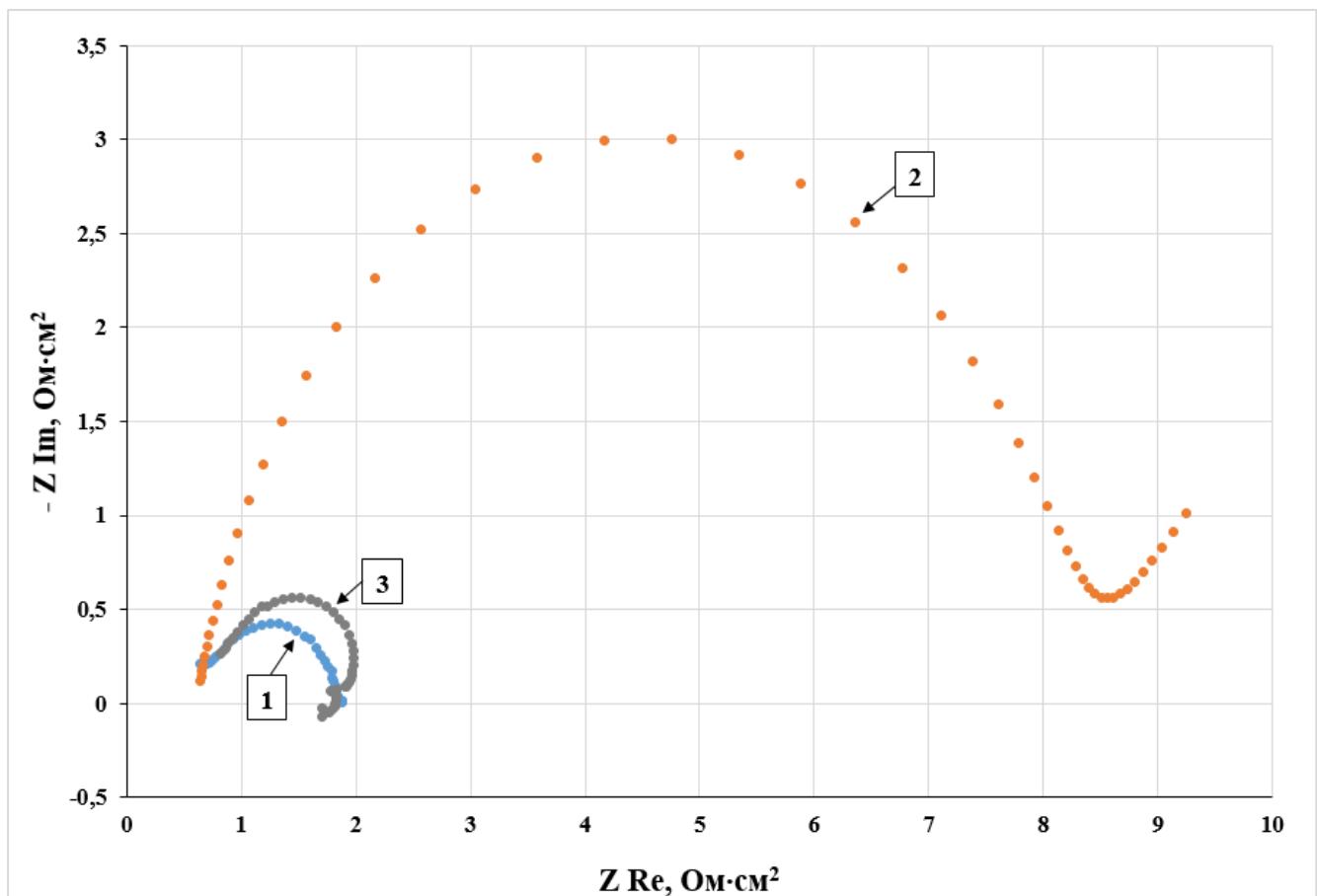


1 – H_2SO_4 90 г/л, H_2O_2 15 г/л; 2 – H_2SO_4 90 г/л, H_2O_2 15 г/л, Cl^- 8 мг/л (t 35 °C)

Рисунок 3.5 – Зависимость скорости травления меди от концентрации бензотриазола в растворе микротравления

На рисунке 3.6 представлены обратимые (знак «-Z» на оси ординат) диаграммы Найквиста, описывающие процесс травления меди в различных растворах.

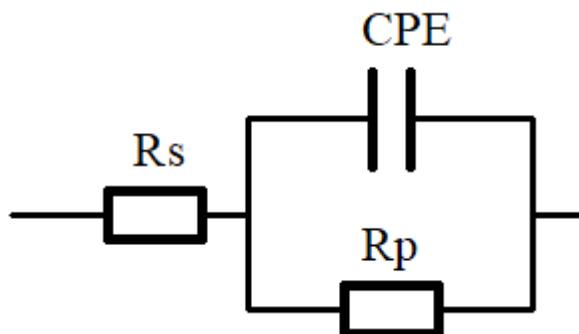
В первой системе (*раствор 1*: H_2SO_4 91 г/л; H_2O_2 15 г/л) наблюдается классический фарадеевский импеданс, который отражает электрохимическую реакцию, протекающую на границе раздела фаз «электрод-раствор». Процесс описывается эквивалентной схемой, представленной на рисунке 3.7. Значение поляризационного сопротивления в данной системе составляет около 1,3 Ом·см² (таблица 3.1), что косвенно подтверждает высокую скорость электрохимической реакции. Это согласуется с тем, что скорость процесса обратно пропорциональна величине сопротивления, и указывает на интенсивное поверхностное травление меди.



1 – H_2SO_4 91 г/л; H_2O_2 15 г/л; 2 – H_2SO_4 91 г/л; H_2O_2 15 г/л; Cl^- 5 мг/л;

3 – H_2SO_4 91 г/л; H_2O_2 15 г/л; Cl^- 5 мг/л; БТА 4 г/л

Рисунок 3.6 – Диаграммы Найквиста, описывающие процесс травления меди в различных растворах

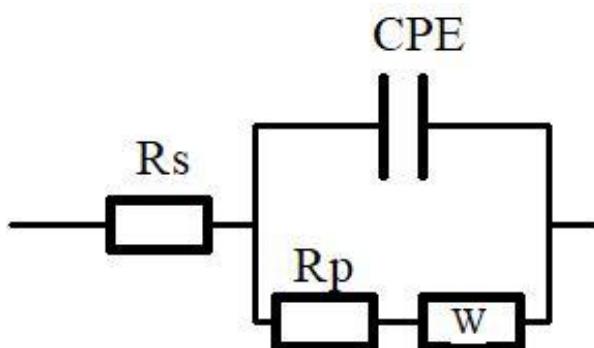


Rs – сопротивление раствора, Rp – сопротивление переноса заряда (фарадеевский импеданс), CPE – элемент постоянной фазы

Рисунок 3.7 – Эквивалентная схема для описания процесса, протекающего на поверхности меди в растворе 1

Во второй системе (*раствор 2*: H_2SO_4 91 г/л; H_2O_2 15 г/л; Cl^- 5 мг/л) в фоновый раствор были добавлены хлорид-ионы. Предположительно, их присутствие в растворе замедлило фарадеевский процесс вследствие образования мало- или нерастворимых соединений на поверхности медного электрода. Это подтверждается значением сопротивления переносу заряда, которое составило $7,7 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ (таблица 3.1), что примерно в 6 раз превышает значение сопротивления для первого раствора.

Данная система может быть описана моделью Рэндлса-Эршлера (рисунок 3.8), предполагающей лимитирование переноса заряда процессом линейной полубесконечной диффузии. Схема может отражать процесс снижения скорости травления из-за затрудненного подвода реагентов или отвода продуктов реакции от поверхности электрода.



Rs – сопротивление раствора, Rp – сопротивление переноса заряда (фарадеевский импеданс), CPE – элемент постоянной фазы, W – импеданс Варбурга

Рисунок 3.8 – Эквивалентная схема для описания процесса, протекающего на поверхности меди в растворе 2

В третьей системе (*раствор 3*: H_2SO_4 91 г/л; H_2O_2 15 г/л; Cl^- 5 мг/л; БТА 4 г/л) помимо хлорид-ионов в раствор был введен «ингибитор» БТА. В результате значение поляризационного сопротивления снизилось до первоначального уровня и составило $1,1 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$.

По виду годографа система 3 аналогична системе 1, на основании чего можно предположить, что введение БТА в травильный раствор снимает диффузионные ограничения, вызванные добавлением хлорид-ионов. Таким образом, данную

систему можно описать эквивалентной схемой, аналогичной схеме процесса 1 (рисунок 3.7).

Таблица 3.1 – Результаты анализа годографов

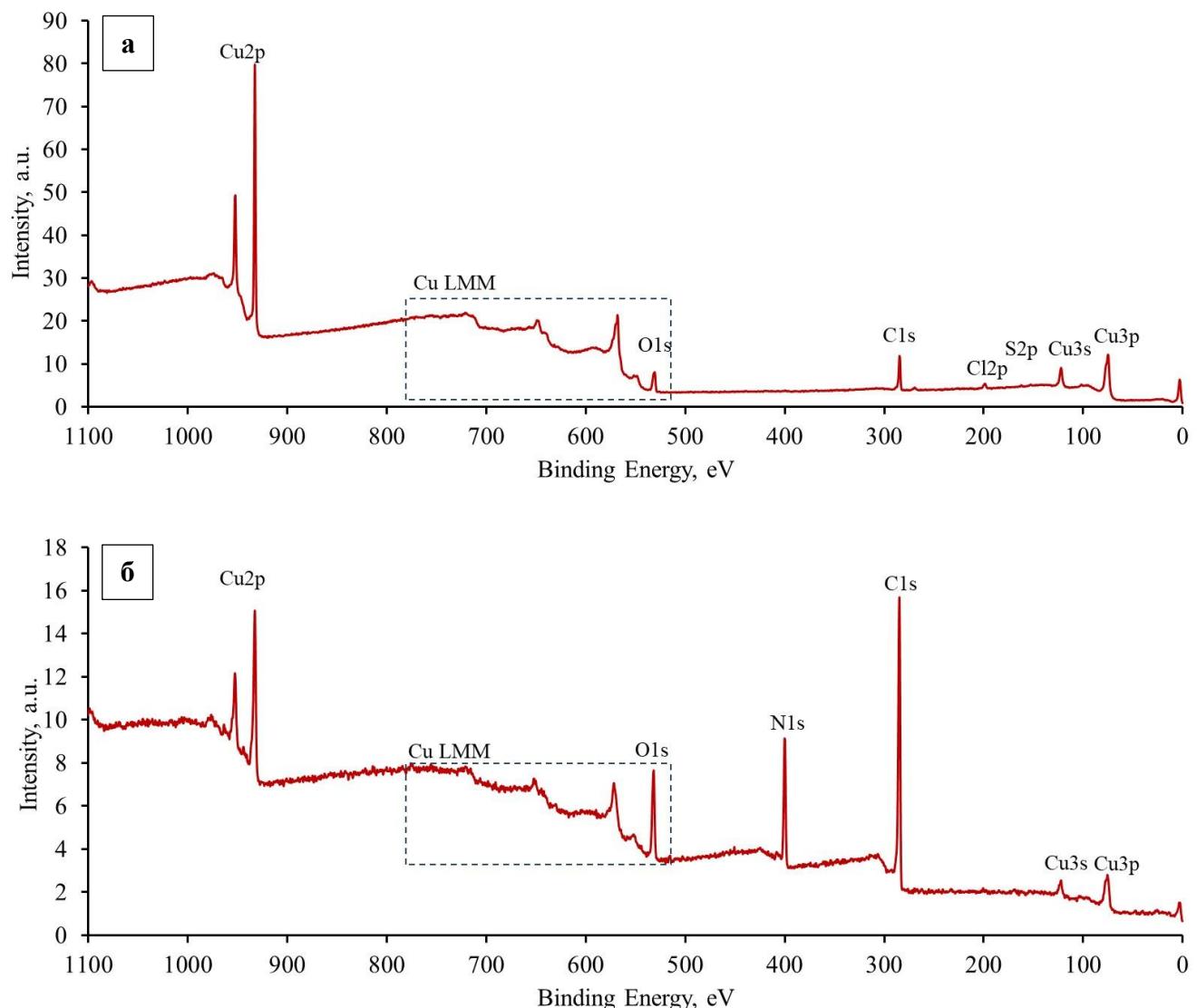
| Раствор | Rs , $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$ | Rp , $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$ | СРЕ , $\text{мкФ} \cdot \text{см}^2$ | n | W , ед. |
|---------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|------|-----------|
| 1 | 0,6 | 1,3 | 44,7 | 0,73 | - |
| 2 | 0,6 | 7,7 | 52,3 | 0,89 | 259 |
| 3 | 0,8 | 1,1 | 23,5 | 1 | - |

Снижение скорости растворения меди при введении в раствор, содержащий серную кислоту и пероксид водорода, хлорид-ионов также подтверждается значениями токов коррозии (i_{kor}), которые соответствуют $14 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$ в отсутствие хлорид-ионов в растворе и $13 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$ при их введении в раствор.

Изучение состава поверхностной пленки с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Вышеизложенные предположения о торможении скорости травления меди в присутствии хлорид-ионов в растворе за счет образования труднорастворимой пленки соединений одновалентной меди с хлорид-ионами согласуются с результатами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

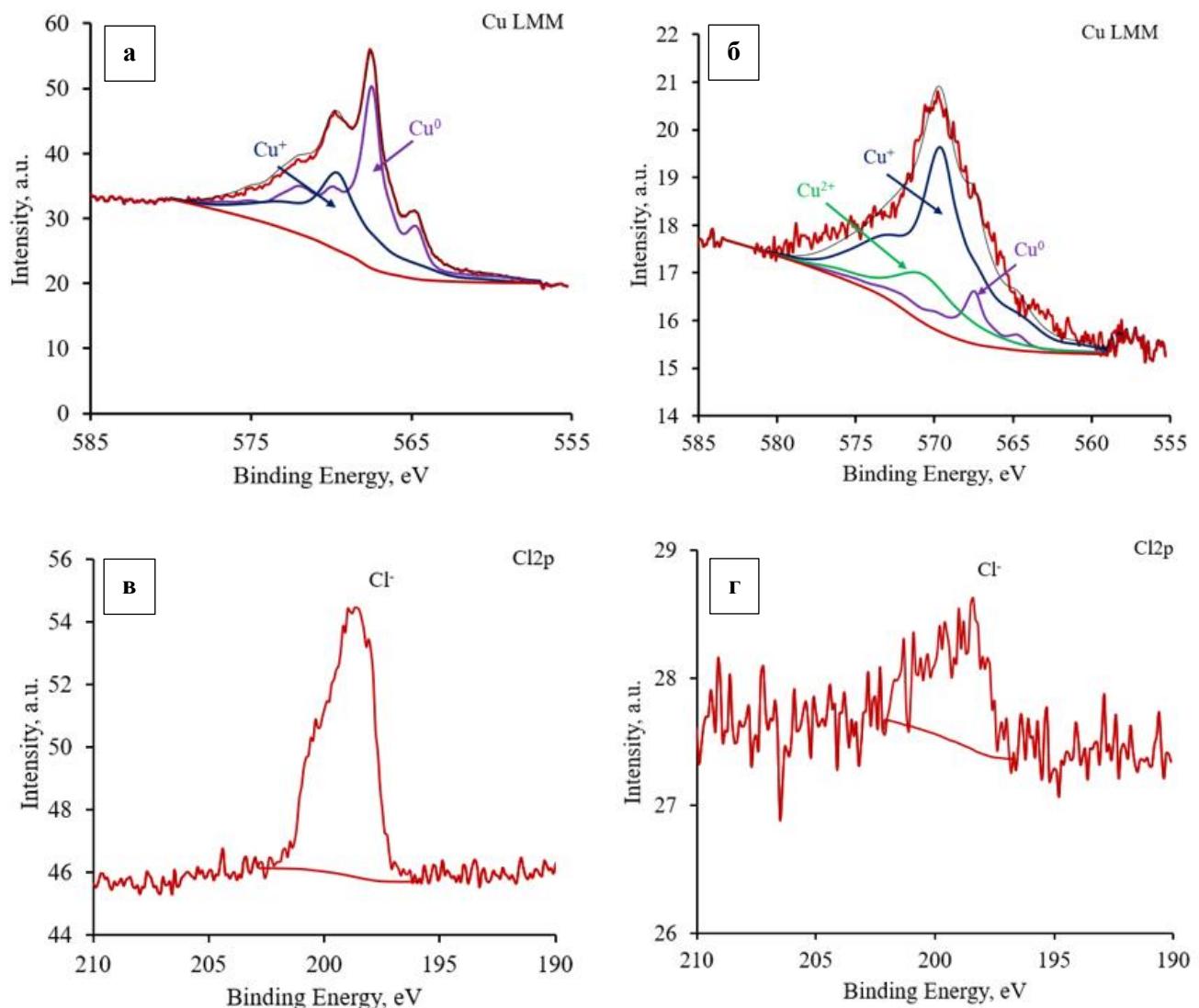
На рисунке 3.9 представлены обзорные спектры образцов, обработанных в растворе без БТА и в присутствии 8 г/л БТА. Показано, что в составе поверхностных слоев, образовавшихся в растворе, не содержащем бензотриазол, присутствуют медь, кислород и хлор (рисунок 3.9 а). В присутствии БТА в растворе, как и следовало ожидать, на поверхности меди формируются слои, содержащие в своем составе медь, кислород, углерод и азот (рисунок 3.9 б).



H_2SO_4 91 г/л; H_2O_2 15 г/л; Cl^- 8 мг/л

Рисунок 3.9 – Обзорные РФЭ спектры образцов, обработанных в растворе без БТА (а) и в присутствии 8 г/л БТА (б)

Как видно из индивидуальных РФЭ спектров меди (рисунок 3.10 а, б), в отсутствие в растворе с малым содержанием хлорид-ионов бензотриазола, в поверхностном слое идентифицируются только ионы одновалентной меди, а при введении в него БТА в поверхностном слое обнаружены ионы как одновалентной, так и двухвалентной меди. При этом содержание хлора в поверхностном слое снижается на порядок (рисунок 3.10 г), поскольку БТА, вероятно, препятствует образованию пассивной пленки хлорида одновалентной меди за счет конкурирующей реакции взаимодействия БТА с ионами меди.



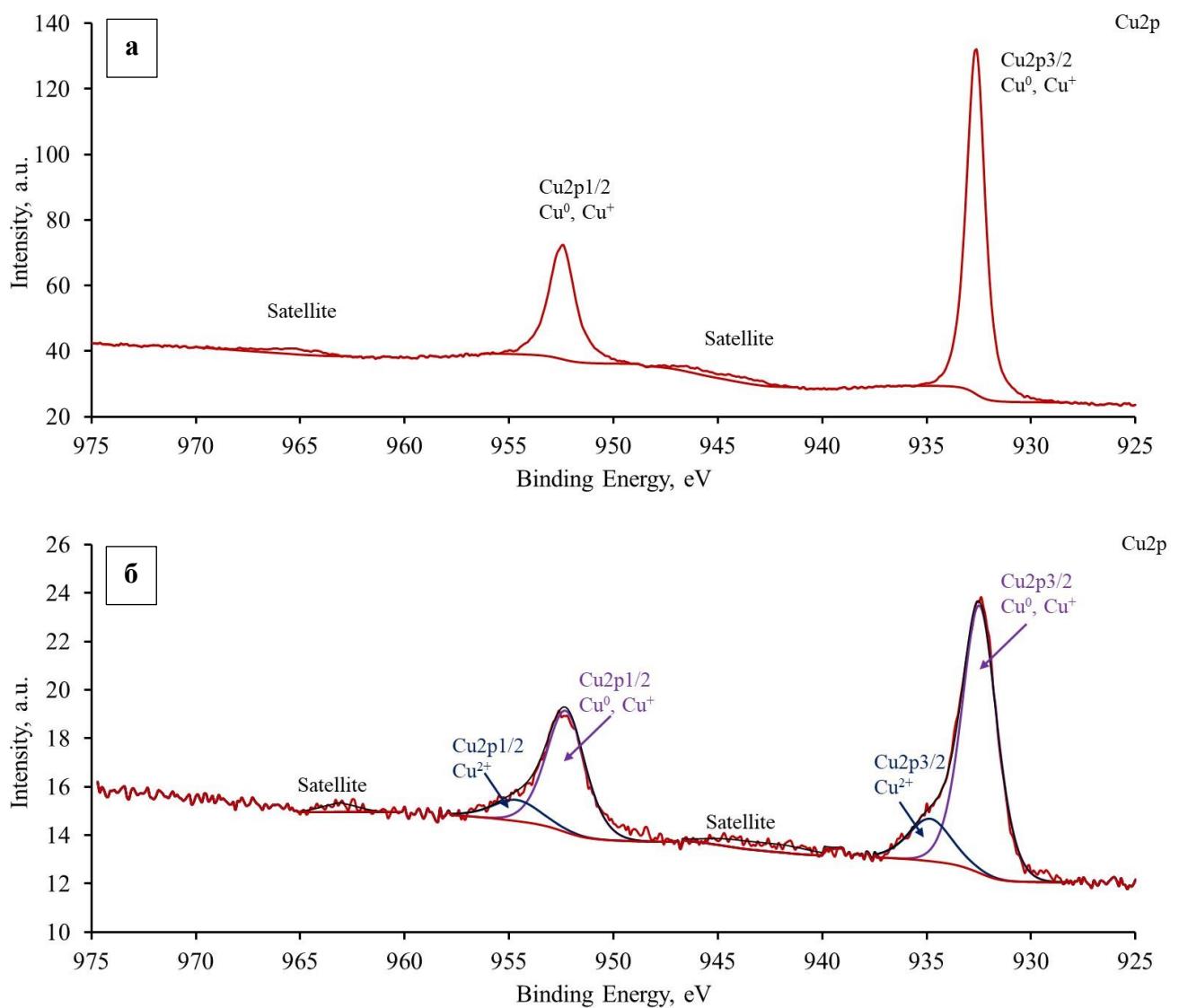
а, в – H_2SO_4 90 г/л; H_2O_2 15 г/л; Cl^- 8 мг/л

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

Рисунок 3.10 – Индивидуальные РФЭ спектры меди (а, б) и хлора (в, г)

На рисунке 3.11 представлены индивидуальные РФЭ спектры меди Cu 2p. Первый пик на спектре Cu 2p для образца, обработанного в растворе *без бензотриазола* (рисунок 3.11 а), может подтверждать наличие в поверхностном слое Cu⁰ и Cu₂O (954,7 эВ), а второй пик свидетельствовать о присутствии Cu⁰ и Cu₂O или CuCl (932,5 эВ) [141, 142]. Для образца, обработанного в растворе, *содержащем бензотриазол* (рисунок 3.11 б), первый пик на спектре Cu 2p может свидетельствовать о наличии Cu⁰, Cu₂O (954,7 эВ) или CuCl (952,2 эВ) [141, 142], а также CuO (952,1 эВ), а второй пик о наличии в поверхностном слое комплексных соединений меди с бензотриазолом Cu(I)-БТА (932,9 эВ) и Cu(II)-БТА (935,1 эВ)

[143]. Присутствие бензотриазола в поверхностном слое также подтверждается индивидуальным спектром азота (400,2 эВ) (рисунок 3.12).



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

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

Рисунок 3.11 – Индивидуальные РФЭ спектры меди Cu 2p

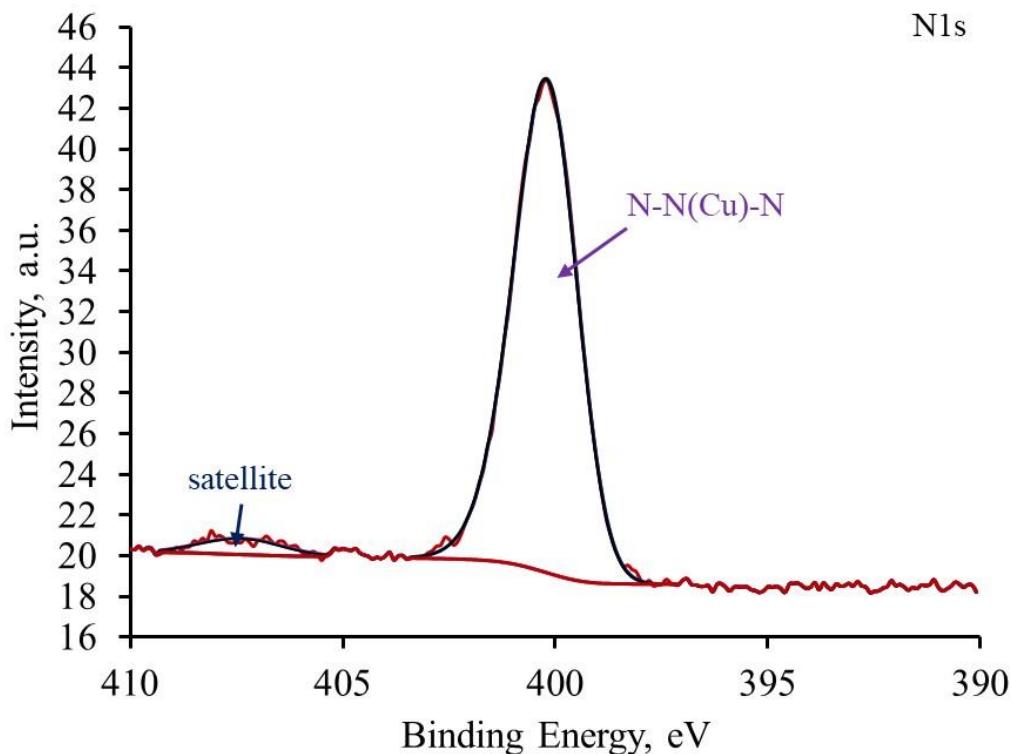


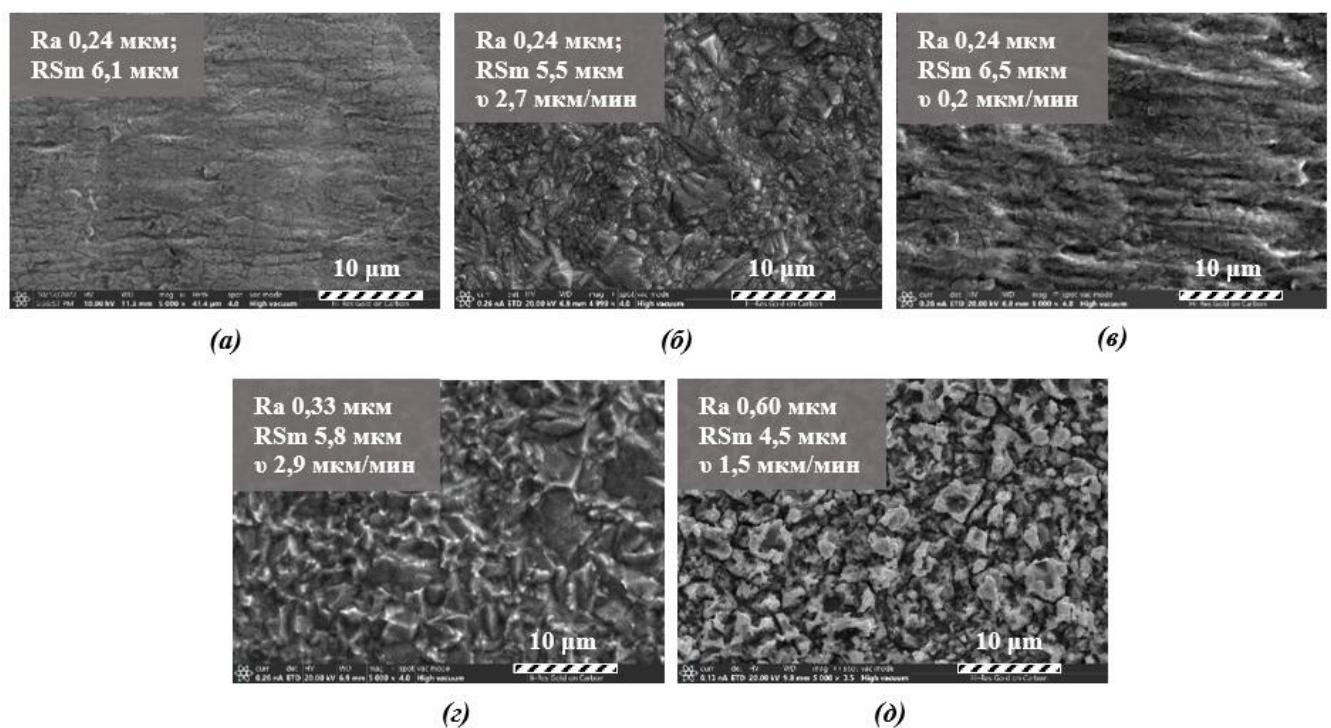
Рисунок 3.12 – Индивидуальный РФЭ спектр азота

Таким образом, в растворе, содержащем небольшое количество ионов хлора, на поверхности меди образуются соединения одновалентной меди с хлорид-ионами, а введение в раствор бензотриазола снижает на порядок концентрацию хлора в поверхностном слое.

Исследование влияния концентрации хлорид-ионов и бензотриазола на морфологию формирующейся поверхности меди

Как видно из приведенных на рисунке 3.13 СЭМ-изображений, на образце, обработанном в растворе, содержащем серную кислоту и пероксид водорода (рисунок 3.13 б), происходит некоторое развитие поверхности: параметр RSm снизился с 6,1 до 5,5 мкм при сохранении неизменным значения Ra. При введении в этот раствор хлорид-ионов (рисунок 3.13 в) развития микрорельефа практически не происходит (RSm 6,5 мкм; Ra 0,24 мкм), по-видимому, из-за снижения примерно на порядок скорости травления меди. Введение в раствор травления БТА (рисунок 3.13 г) привело к снижению RSm до 5,8 мкм и возрастанию параметра Ra в полтора раза, что свидетельствует о заметном развитии микрорельефа при высокой

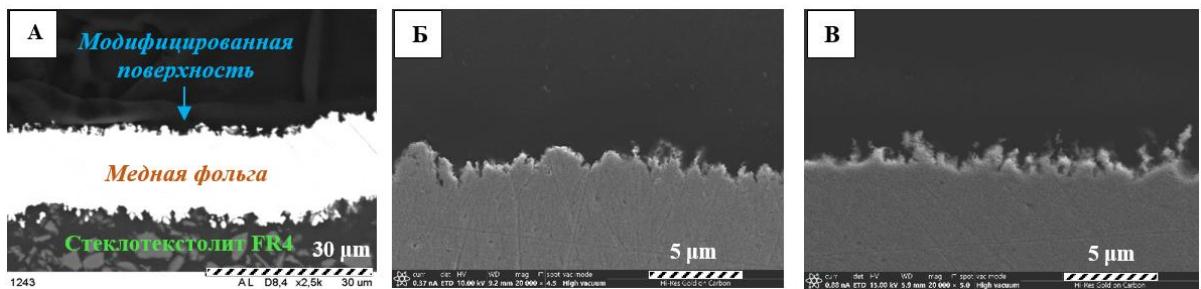
скорости травления меди (2,9 мкм/мин). Наиболее развитая структура поверхности формируется при совместном введении в раствор бензотриазола и хлорид-ионов (рисунок 3.13 д), что отразилось на характеристиках микрорельефа: RSm снижается до 4,5 мкм, а параметр Ra увеличился более, чем в 2 раза, при этом скорость травления меди примерно в 2 раза ниже, чем в исходном растворе. Развитие микрорельефа в присутствии в растворе БТА (рисунок 3.13 г, д), вероятно является следствием преимущественной адсорбции БТА по границам зерен кристаллов, где он в сильнокислой среде ускоряет процесс травления меди.



а – необработанная поверхность; **б** – H_2SO_4 90 г/л, H_2O_2 15 г/л;
в – **б** + Cl^- 8 мг/л; **г** – **б** + БТА 8 г/л; **д** – **б** + БТА 8 г/л, Cl^- 8 мг/л

Рисунок 3.13 – СЭМ-изображения поверхности образцов (х5000), обработанных в растворах микротравления с различной концентрацией бензотриазола и хлорид-ионов

На приведенных на рисунке 3.14 фотографиях поперечных шлифов видно, что толщина шероховатого слоя, сформированного в исследуемом растворе (2,54 мкм) сопоставима с толщиной слоя, сформированного в растворе зарубежной композиции (2,46 мкм).



А, Б – исследуемый раствор; В – зарубежный аналог

Рисунок 3.14 – СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов, обработанных в различных растворах модификации

Согласно описанному в литературе предположению, в процессе модификации меди на поверхности формирующегося шероховатого адгезионного слоя образуется тонкое поверхностное металлоорганическое покрытие.

Для подтверждения этой гипотезы шероховатый адгезионный слой, сформированный в растворе, содержащем серную кислоту, пероксид водорода, бензотриазол и хлорид-ионы, был исследован с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Из приведенных на рисунке 3.15 результатов исследования ламеллы (полученной согласно п. 2.9 методики эксперимента) на просвечивающем микроскопе видно, что на поверхности шероховатого слоя формируется металлоорганический слой (толщиной ~ 250 Å), в составе которого идентифицированы N, Cu, C.

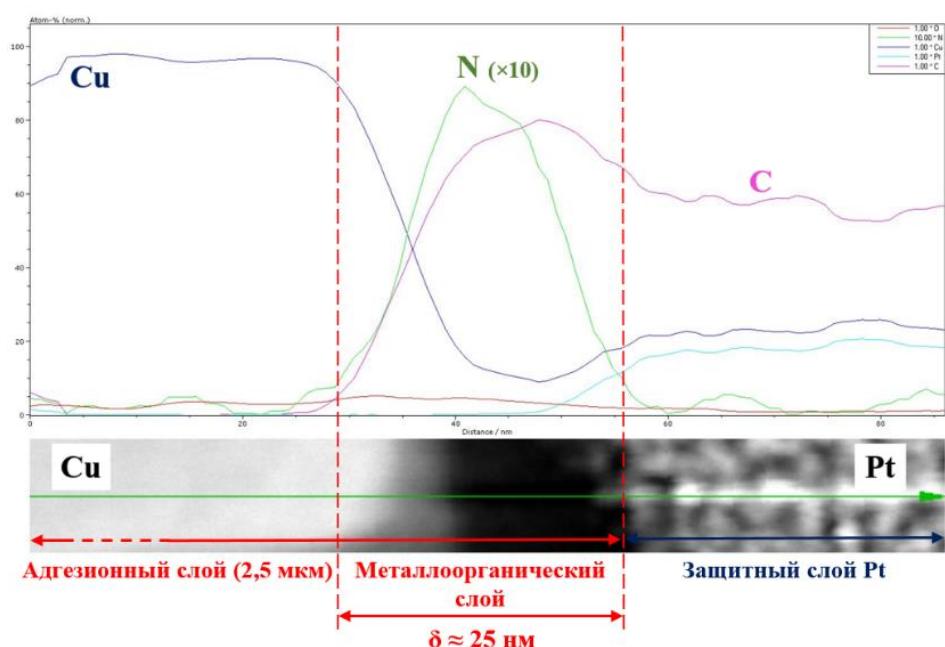


Рисунок 3.15 – Распределение элементов по толщине адгезионного слоя

Таким образом, впервые экспериментально 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.

Исследование влияния концентрации хлорид-ионов в модифицирующем растворе на функциональные характеристики формирующегося адгезионного слоя

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

В ходе 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. На первом этапе исследований в качестве эталонного значения цветовых характеристик были приняты цветовые характеристики, полученные на образце медной фольги, обработанной по зарубежной технологии в растворах импортных композиций, используемых на отечественных предприятиях.

Установлено, что адгезионный слой, обеспечивающий максимальную адгезию с препрегом, формируется при концентрации хлорид-ионов ~ 8 мг/л (рисунок 3.16).

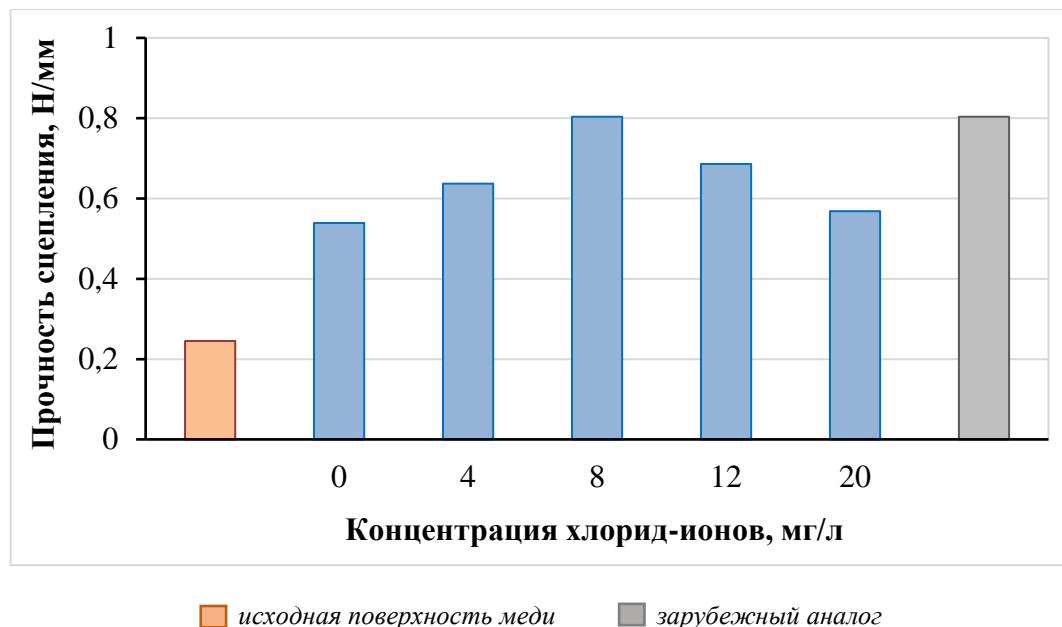


Рисунок 3.16 – Зависимость прочности сцепления модифицированной поверхности с препрегом от концентрации хлорид-ионов в растворе модификации

Следует отметить, что адгезионный слой, сформированный в растворе, содержащем 8-12 мг/л хлорид-ионов обладает наиболее развитым микрорельефом (рисунок 3.17 и 3.18), однако при концентрации 12-20 мг/л формируется менее компактный слой, о чем свидетельствуют данные по его осыпаемости (таблица 3.2).

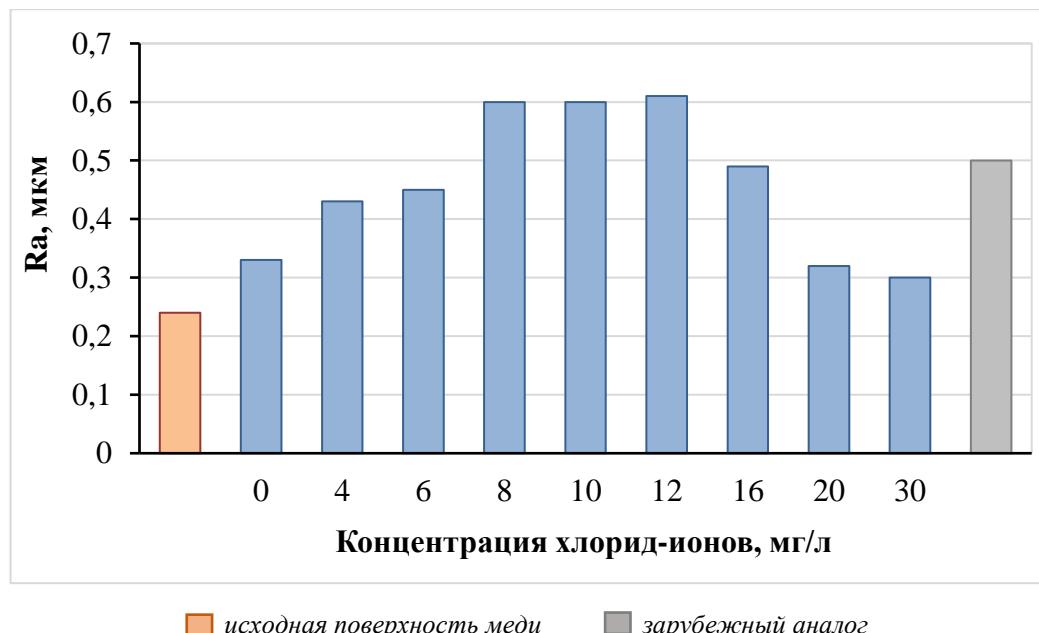
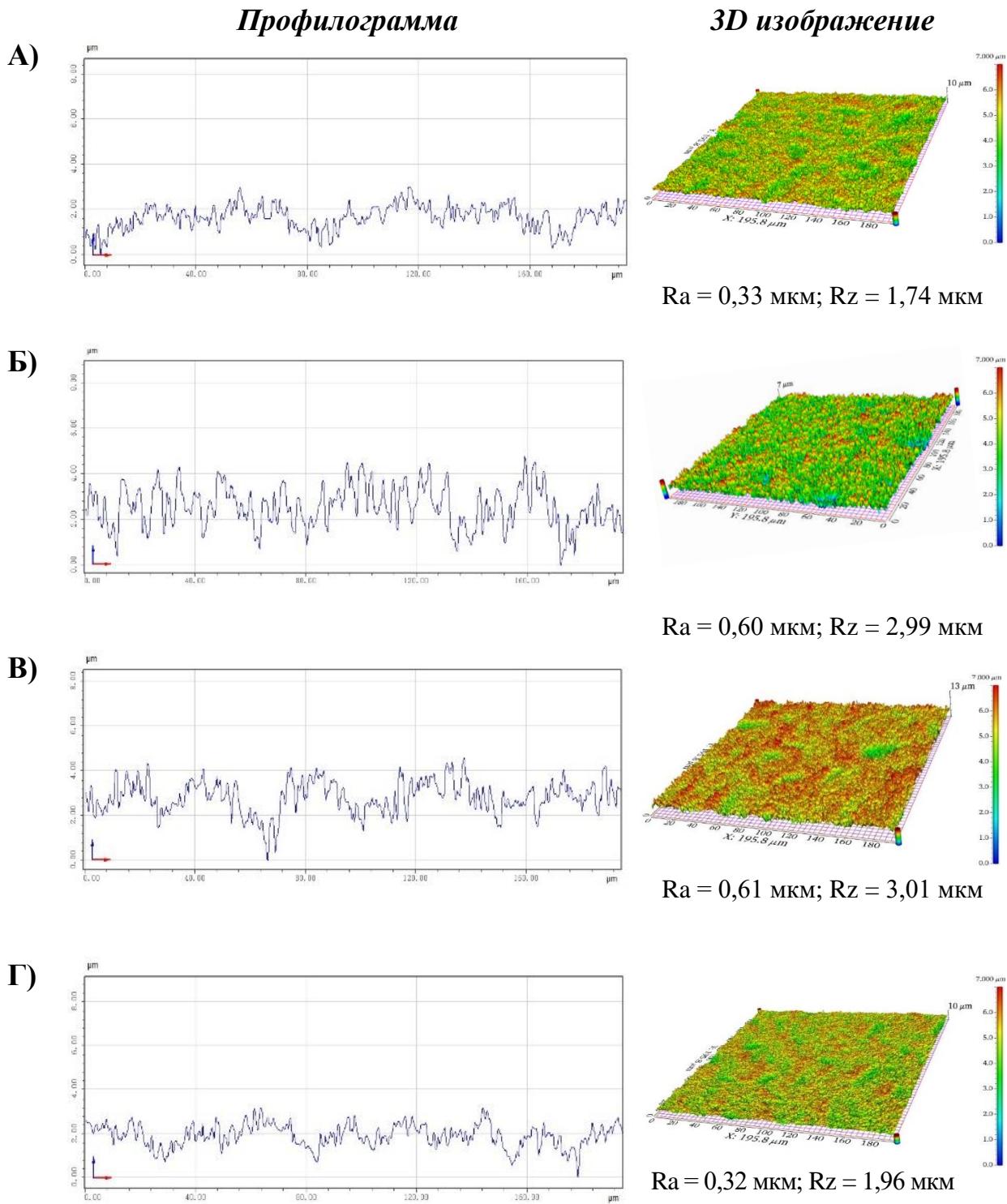


Рисунок 3.17 – Зависимость шероховатости модифицированной поверхности от концентрации хлорид-ионов в растворе модификации



A – 0 мг/л; Б – 8 мг/л; В – 12 мг/л; Г – 20 мг/л

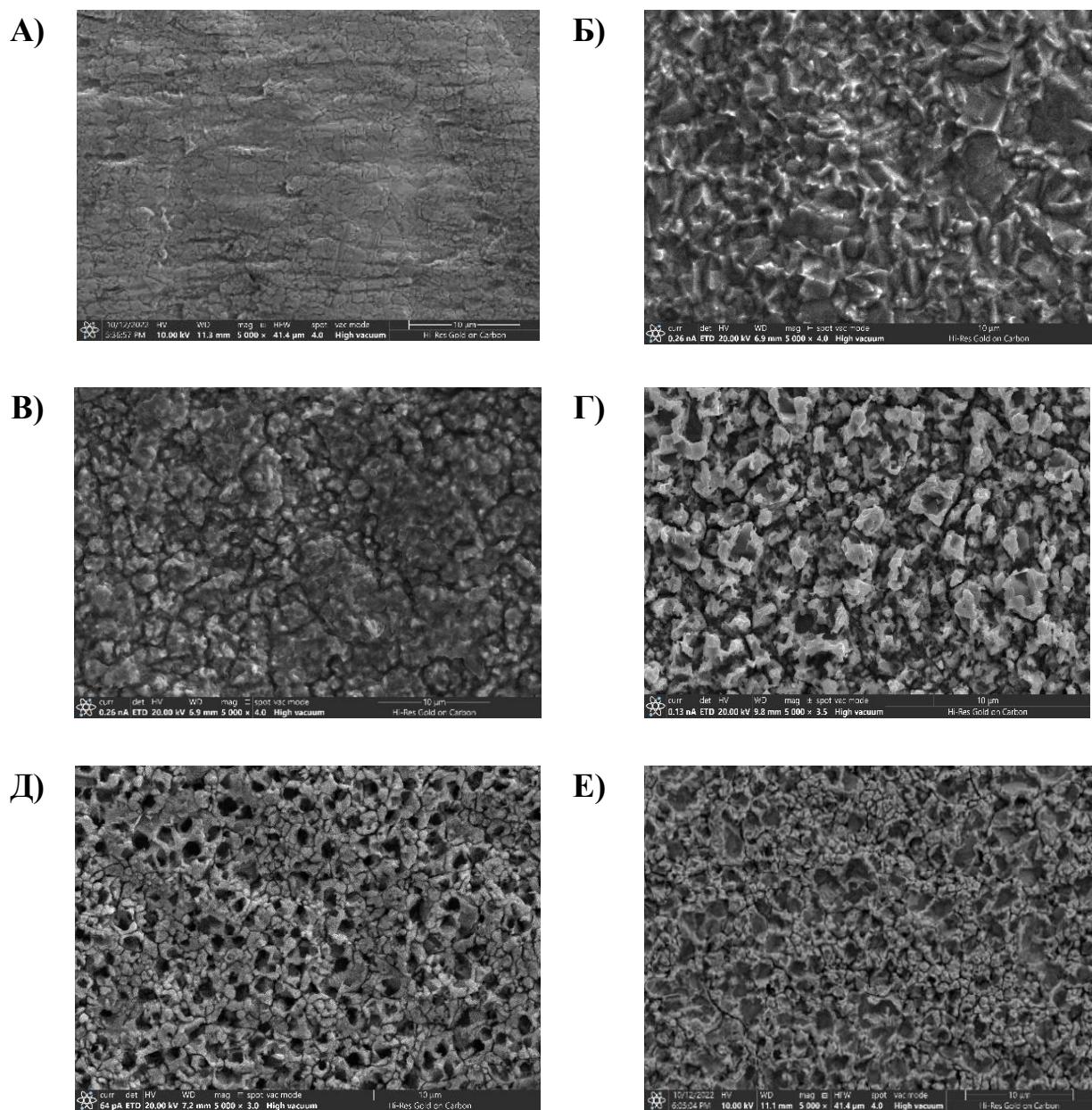
Рисунок 3.18 – Профилограммы и 3D изображения поверхности образцов, обработанных в растворе с различной концентрацией хлорид-ионов

Из приведенных в таблице 3.2 результатов видно, что допустимым для исследуемого раствора является диапазон концентраций хлорид-ионов 8-10 мг/л. Вне указанного диапазона адгезионный слой уступает по коррозионной стойкости и осыпаемости аналогу, и, наряду с этим, возрастает отклонение его цветовых характеристик.

Таблица 3.2 – 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 | | | | | | | | Зар. 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 |

Концентрация хлорид-ионов в растворе существенно влияет на морфологию формирующейся в процессе обработки поверхности, что подтверждается приведенными на рисунке 3.19 СЭМ-изображениями. Видно, что адгезионные слои, сформированные в растворах, содержащих хлорид-ионы в концентрации 8 и 20 мг/л (рисунок 3.19 Г, Д соответственно), отличаются развитой морфологией поверхности, однако, как было показано на рисунках 3.16 и 3.17, при увеличении концентрации ионов хлора до 20 мг/л шероховатость поверхности и, как следствие, прочность сцепления с препрегом снижаются.



А – необработанная поверхность; Б – 0 мг/л; В – 4 мг/л;
 Г – 8 мг/л; Д – 20 мг/л; Е – зарубежный аналог

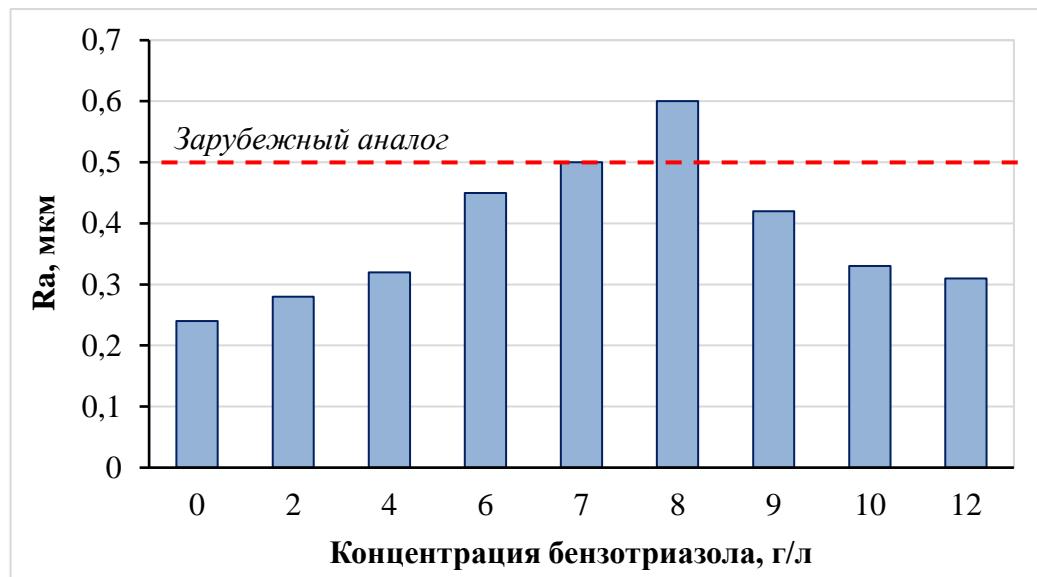
Рисунок 3.19 – СЭМ-изображения поверхности образцов (х 5000), обработанных в растворах с различной концентрацией хлорид-ионов

Исследование влияния концентрации бензотриазола в модифицирующем растворе на характеристики формирующегося адгезионного слоя

Исследовано влияние концентрации бензотриазола в растворе, содержащем H_2SO_4 90 г/л, H_2O_2 15 г/л, Cl^- 8 мг/л, на характеристики адгезионного слоя (шероховатость, осыпаемость, коррозионную стойкость).

Из рисунков 3.20 и 3.21 видно, что с увеличением концентрации бензотриазола в растворе до 8 г/л шероховатость обработанной поверхности увеличивается: R_a возрастает с 0,24 до 0,60 мкм. Дальнейшее увеличение концентрации бензотриазола до 12 г/л способствует снижению R_a до 0,31 мкм. Оптимальная концентрация бензотриазола в растворе 7-8 г/л.

Как следует из таблицы 3.3 адгезионный слой, сформированный в растворе, содержащем 7-8 г/л бензотриазола, обладает оптимальными значениями по осыпаемости и коррозионной стойкости и не уступает по этим характеристикам зарубежному аналогу. При более низкой концентрации бензотриазола (3-6 г/л) формируется, вероятно, менее компактный адгезионный слой, о чем свидетельствует увеличение осыпаемости. Увеличение же концентрации бензотриазола выше оптимального диапазона (9-10 г/л) приводит к снижению осыпаемости адгезионного слоя, что может быть связано со снижением параметров шероховатости поверхности.



H_2SO_4 90 г/л, H_2O_2 15 г/л, Cl^- 8 мг/л

Рисунок 3.20 – Зависимость шероховатости адгезионного слоя от концентрации бензотриазола в растворе

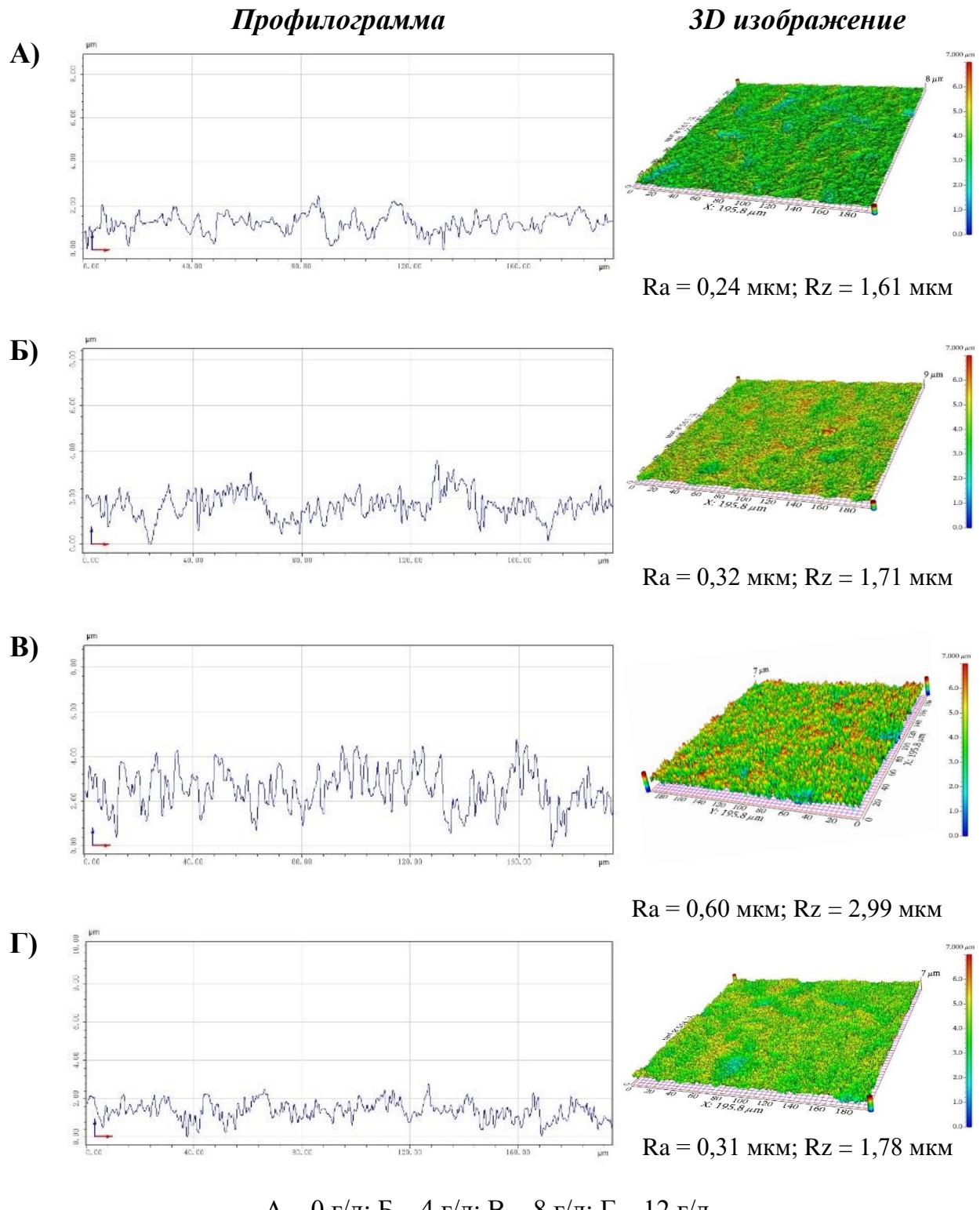


Рисунок 3.21 – Профилограммы и 3D изображения поверхности образцов, обработанных в растворах с различной концентрацией бензотриазола

Таблица 3.3 – 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 |

Как видно из рисунка 3.22 внешний вид адгезионного слоя, сформированного в оптимальном диапазоне концентраций бензотриазола, схож с адгезионным слоем, сформированным по технологии зарубежного аналога с использованием импортных композиций.



Рисунок 3.22 – Внешний вид адгезионного слоя, сформированного в растворе модификации с различной концентрацией бензотриазола

Исследование влияния концентрации пероксида водорода в модифицирующем растворе на характеристики адгезионного слоя

В таблице 3.4 представлены данные по отклонению цветовых характеристик (цветоразличию), осыпаемости и коррозионной стойкости адгезионного слоя, сформированного в растворе с различной концентрацией пероксида водорода. Наилучшие результаты были получены при концентрации пероксида водорода 13–15 г/л. Адгезионный слой, сформированный в растворе, содержащем 13-15 г/л пероксида водорода, по коррозионной стойкости и осыпаемости не уступал зарубежному аналогу, а цветовые характеристики незначительно отклонялись от характеристик эталона ($\Delta E = 2,5-2,9$). Вне указанного диапазона в растворе

формируются адгезионные слои, осыпаемость которых ниже, чем у зарубежного аналога, что, вероятно, связано со снижением шероховатости адгезионного слоя.

Таблица 3.4 – Зависимость характеристик адгезионного слоя от концентрации пероксида водорода в растворе модификации (H_2SO_4 90 г/л, БТА 8 г/л, Cl^- 8 мг/л; t 35 °C, τ 75 с)

| Характеристики | Концентрация H_2O_2 , г/л | | | | | | | | | Зар. аналог |
|-------------------------------|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------------|
| | 7,5 | 9,5 | 11,5 | 13,0 | 14,0 | 15,0 | 16,5 | 17,5 | 19,0 | |
| Цветоразличие ΔE | 11,8 | 7,1 | 3,3 | 2,9 | 2,5 | 2,9 | 3,0 | 3,5 | 3,8 | 0 |
| Относительная осыпаемость v | 0,57 | 0,86 | 0,90 | 1,00 | 1,00 | 0,99 | 0,45 | 0,30 | 0,14 | 1 |
| Коррозионная стойкость, с | 12 | 16 | 22 | 25 | 25 | 26 | 26 | 26 | 23 | 25 |

Внешний вид адгезионного слоя, сформированного в растворе с оптимальной концентрацией пероксида водорода, схож с зарубежным аналогом (рисунок 3.23).



Рисунок 3.23 – Внешний вид адгезионного слоя, сформированного в растворе модификации с различной концентрацией

Исследование влияния концентрации водорастворимого полимера в модифицирующем растворе на характеристики адгезионного слоя

При обработке в производственных условиях больших образцов (с большей площадью) была выявлена разнотонность поверхности, которая проявлялась в виде чередующихся полос с более и менее темным покрытием (с различающимися цветовыми характеристиками). Устранить данный эффект удалось путем введения в модифицирующий раствор водорастворимого полимера из класса полиалкиленгликолей (далее ВП).

Влияние концентрации *ВП* на однотонность формирующегося адгезионного слоя оценивали по максимальной разнице в значениях параметров цветоразличия, определенных на различных участках образца.

Введение в модифицирующий раствор *ВП* в концентрации более 3 г/л способствует минимизации разницы в цвете на различных участках образца, о чем свидетельствуют представленные на рисунке 3.24 значения цветоразличия. Вероятно, положительное влияние присутствия в растворе *ВП* на однородность формирующегося слоя связано с его смачивающей способностью.

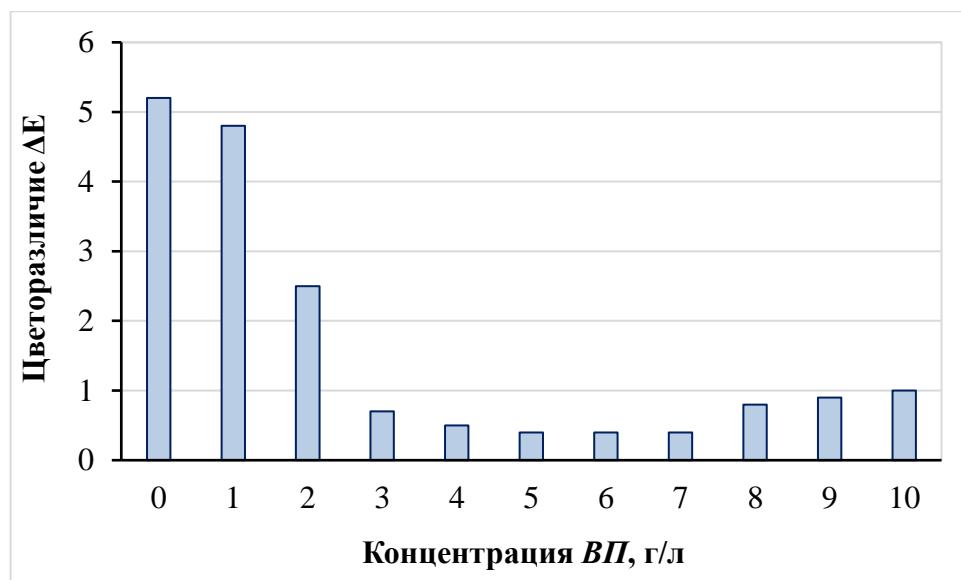


Рисунок 3.24 – Зависимость цветоразличия (ΔE) адгезионного слоя от концентрации *ВП* в растворе модификации

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 75 с и температуре раствора 35 °C сформировать на медной поверхности ТПР адгезионный шероховатый слой, не уступающий по функциональным характеристикам лучшим мировым аналогам.

Зависимость характеристик адгезионного слоя от параметров процесса модификации

Исследовано влияние параметров процесса модификации (температуры и продолжительности) на характеристики адгезионного слоя (параметры

шероховатости, осыпаемость, коррозионную стойкость, отклонение цветовых характеристик) и скорость травления меди.

На рисунке 3.25 представлена зависимость скорости травления меди от температуры раствора модификации. Как и следовало ожидать, с увеличением температуры раствора модификации скорость травления увеличивается, при этом зависимость имеет линейный характер.

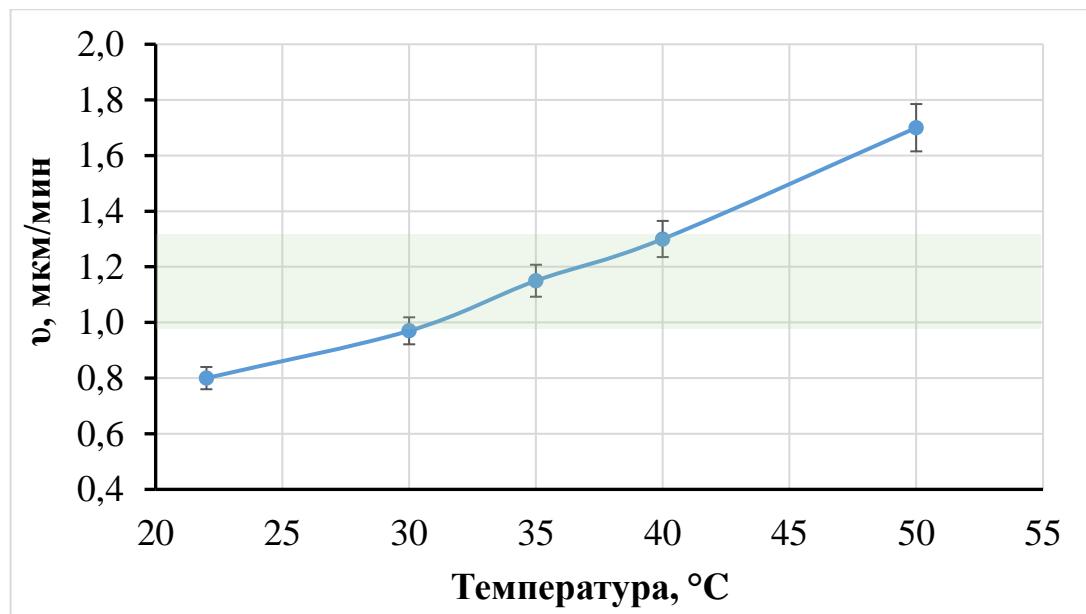


Рисунок 3.25 – Зависимость скорости травления от температуры раствора

Данные по зависимости отклонения цветовых характеристик и коррозионной стойкости адгезионного слоя от температуры раствора модификации представлены в таблице 3.5. Установлено, что адгезионный слой, не уступающий зарубежному аналогу, формируется при температуре раствора модификации от 30 до 40 °C. Образец с адгезионным слоем, сформированным в растворе при температуре вне указанного диапазона обладает низкой коррозионной стойкостью и значительным отклонением цветовых характеристик от эталона (цветовых характеристик адгезионного слоя, сформированного в разработанном растворе), что может быть связано с изменением скорости травления и различиями в формировании защитного металлоорганического слоя.

Таблица 3.5 – Зависимость отклонения цветовых характеристик (ΔE) и коррозионной стойкости адгезионного слоя от температуры раствора модификации

| Характеристика | Температура, °C | | | | |
|---------------------------|-----------------|------|------|------|-----|
| | 22 | 30 | 35 | 40 | 50 |
| Цветоразличие ΔE | 4,5 | <0,7 | <0,5 | <0,5 | 7,2 |
| Коррозионная стойкость, с | 14 | 24 | 25 | 25 | 10 |

На рисунках 3.26 и 3.27 представлены зависимости шероховатости и осыпаемости адгезионного слоя от температуры раствора модификации. Установлено, что наиболее развитая поверхность формируется при температуре раствора 35 °C ($R_a = 0,58$ мкм), при этом по осыпаемости адгезионный слой не уступает зарубежному аналогу. Увеличение температуры раствора способствует увеличению осыпаемости и снижению шероховатости адгезионного слоя, что может быть связано со значительным увеличением скорости травления, при которой не успевает сформироваться устойчивый защитный металлоорганический шероховатый слой.

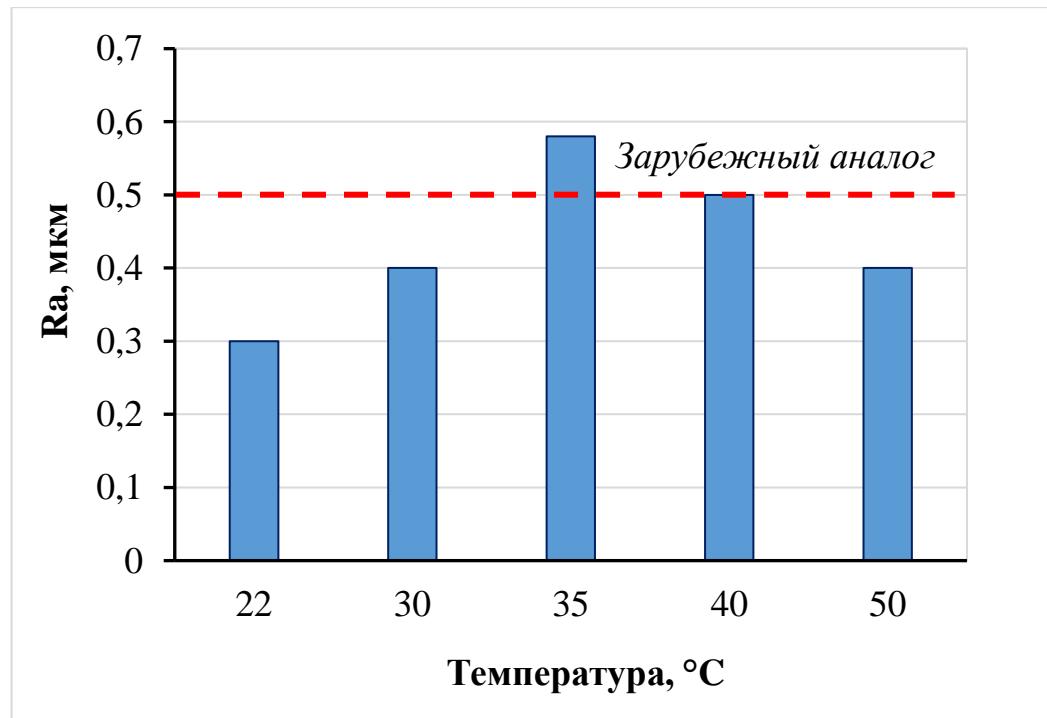


Рисунок 3.26 – Зависимость шероховатости адгезионного слоя от температуры раствора модификации

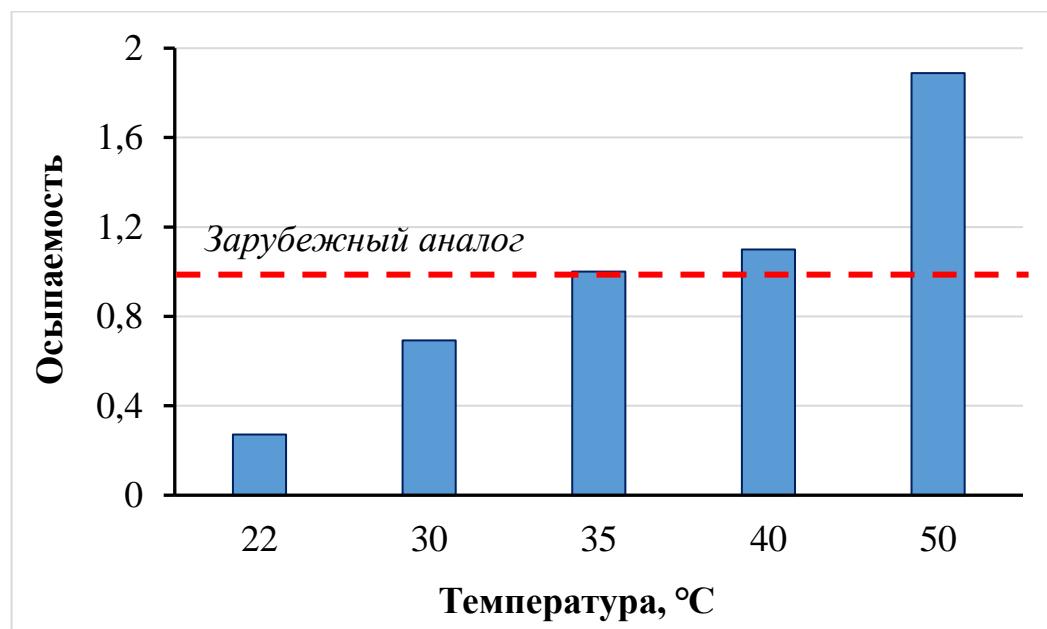


Рисунок 3.27 – Зависимость осыпаемости адгезионного слоя от температуры раствора модификации

В таблице 3.6 представлены данные по зависимости отклонения цветовых характеристик и коррозионной стойкости от продолжительности процесса модификации. Продолжительность формирования адгезионного слоя, не уступающего по коррозионной стойкости зарубежному аналогу, составляет около 60 секунд, что сопоставимо с продолжительностью процесса модификации на оборудовании отечественных предприятий, использующих зарубежные технологии модификации поверхности меди внутренних слоев ПП перед прессованием.

Таблица 3.6 – Зависимость отклонения цветовых характеристик (ΔE) и коррозионной стойкости адгезионного слоя от продолжительности процесса модификации поверхности меди

| Характеристика | Продолжительность процесса, с | | | | | | |
|---------------------------|-------------------------------|-----|-------|-------|-------|-----|-----|
| | 30 | 50 | 60 | 75 | 90 | 100 | 120 |
| Цветоразличие ΔE | 6,7 | 3,5 | < 1,0 | < 0,5 | < 1,2 | 6,3 | 7,2 |
| Коррозионная стойкость, с | 7 | 20 | 25 | 25 | 26 | 29 | 30 |

На рисунках 3.28 и 3.29 представлены зависимости шероховатости и осыпаемости адгезионного слоя от продолжительности процесса модификации. Продолжительность формирования адгезионного слоя, не уступающего по шероховатости и осыпаемости зарубежному аналогу, составляет 75 секунд. Увеличение продолжительности процесса не оказывает существенного влияния на шероховатость, однако существенно влияет на осыпаемость – формируется менее компактный слой, что негативно влияет на прочность сцепления с препрегом.

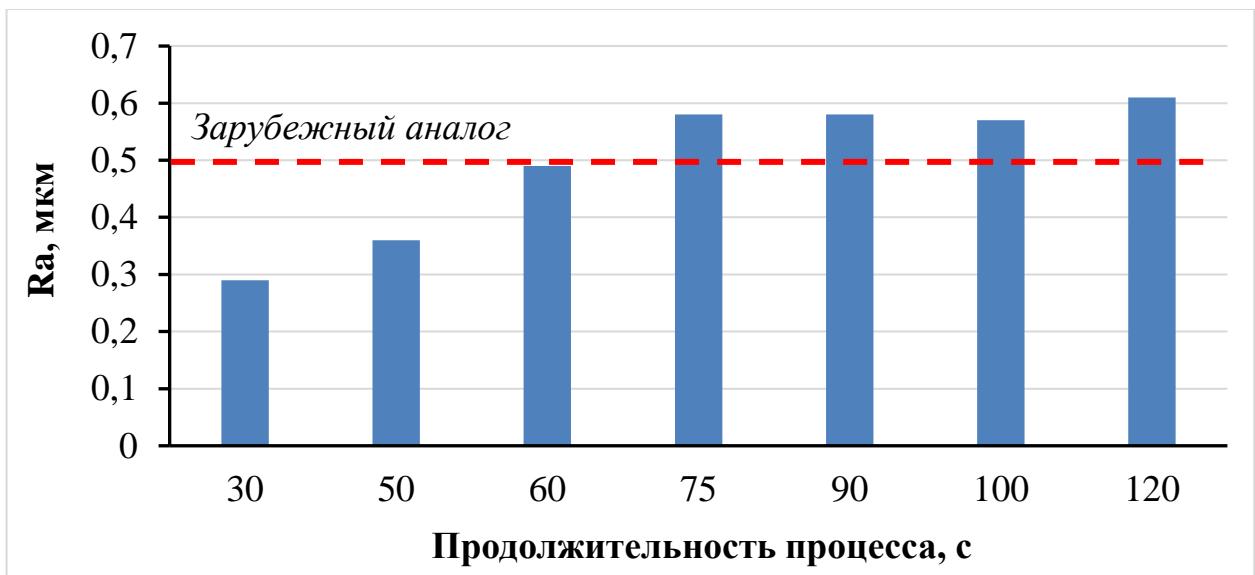


Рисунок 3.28 – Зависимость шероховатости адгезионного слоя от продолжительности процесса модификации

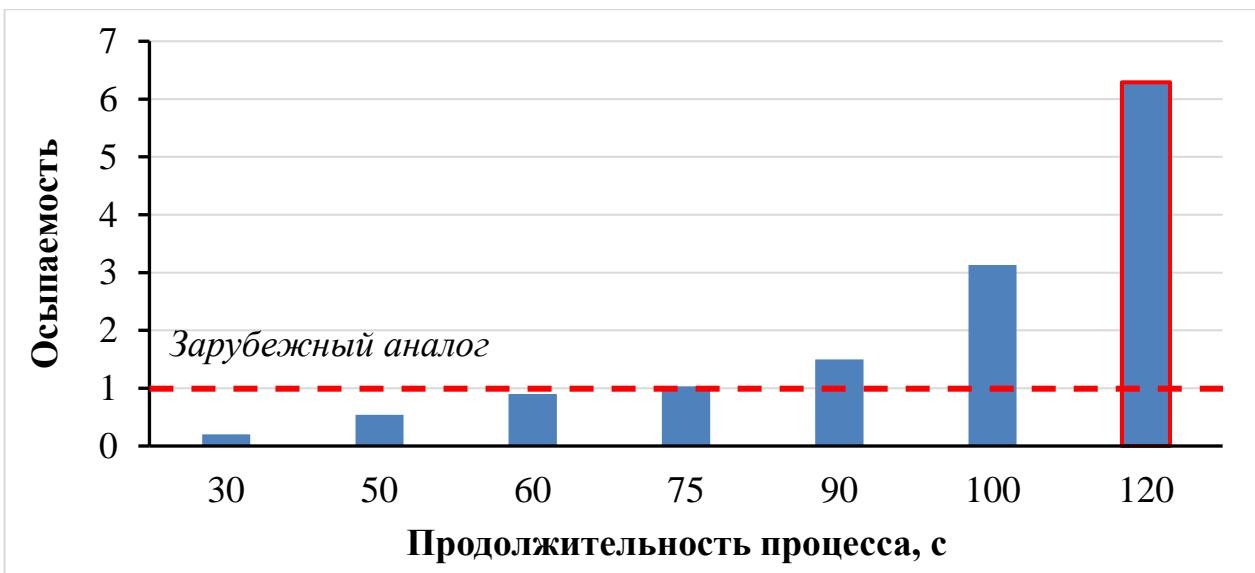


Рисунок 3.29 – Зависимость осыпаемости адгезионного слоя от продолжительности процесса модификации

Адгезионный слой, не уступающий по своим характеристикам зарубежному аналогу, формируется при температуре раствора 35-40 °С и продолжительности процесса 60-75 с.

3.1.2 Кондиционирование поверхности ТПР внутренних слоев перед модификацией

Стадия кондиционирования способствует формированию равномерного и сплошного адгезионного слоя на последующем этапе модификации, основным критерием эффективности процесса является внешний вид сформированного адгезионного слоя. Из литературных сведений известно, что основными компонентами раствора кондиционирования (зачастую именуемого раствором активации) является ингибитор коррозии (из класса азотсодержащих органических соединений) в концентрации 0,1 – 10,0 г/л и растворитель. Поскольку в состав разработанного раствора модификации входит бензотриазол, именно он был выбран в качестве ингибитора коррозии для введения в раствор кондиционирования.

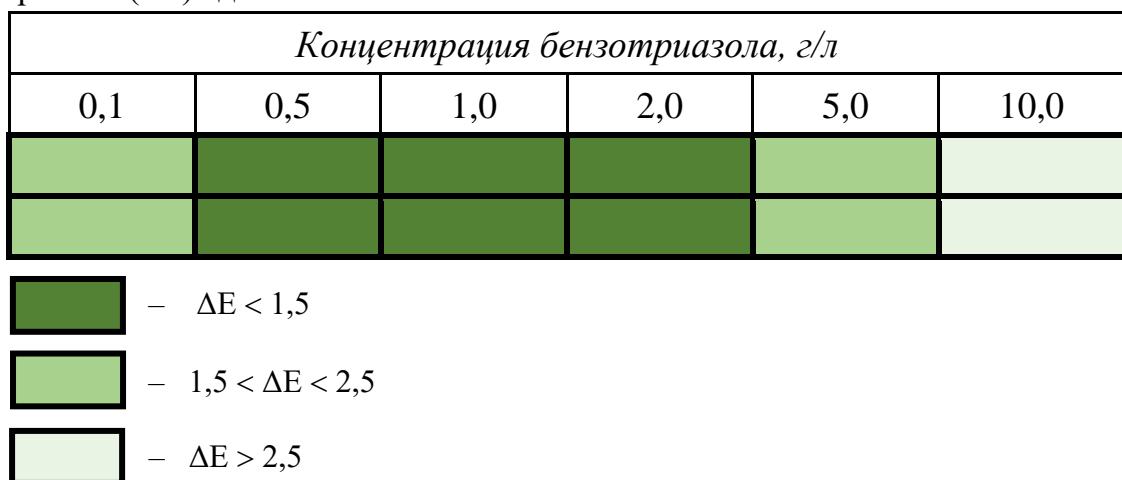
В ходе экспериментов было установлено, что цвет является косвенным критерием качества сформированного адгезионного слоя. Влияние компонентов раствора кондиционирования на качество сформированного на дальнейшем этапе адгезионного слоя оценивали по отклонению цветовых характеристик от эталона (характеристик слоя, сформированного в ранее разработанном растворе модификации УМ-А3).

Для определения оптимальных концентраций компонентов раствора кондиционирования образцы обрабатывали по технологии, включающей следующие стадии: химическое обезжикивание образцов; промывка; обработка поверхности образцов в исследуемых растворах кондиционирования; обработка в растворе модификации УМ-А3.

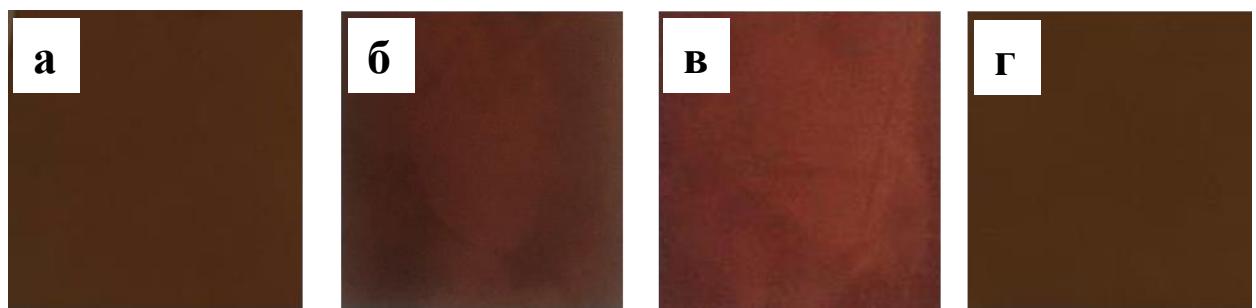
С целью определения допустимого диапазона изменения концентрации бензотриазола в растворе кондиционирования, было исследовано влияние его концентрации на отклонения цветовых характеристик адгезионного слоя. В

качестве растворителя бензотриазола были использованы этанол, изопропанол, 2-изопропоксиэтанол. Наименьшим отклонением цветовых характеристик обладали образцы, обработанные в растворе, содержащем изопропанол или 2-изопропоксиэтанол в качестве растворителя и БТА в концентрации 0,5-2,0 г/л (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Влияние концентрации бензотриазола на отклонения цветовых характеристик (ΔE) адгезионного слоя



На рисунке 3.30 представлены фотографии поверхности образцов с адгезионным слоем, предварительно обработанных в растворе кондиционирования с различной концентрацией бензотриазола.



а – 1,0 г/л; б – 5 г/л; в – 10 г/л; г – прототип

Рисунок 3.31 – Фотографии поверхности образцов с металлоорганическим адгезионным слоем, предварительно обработанных в растворе кондиционирования, содержащем 2-изопропоксиэтанол и различные концентрации бензотриазола

Увеличение концентрации бензотриазола в растворе активации выше 2 г/л и снижение ниже 0,5 г/л отрицательно влияет на равномерность формирующегося адгезионного слоя, в связи с чем оптимальной концентрацией бензотриазола является 1,0 г/л.

3.1.3 Формирование адгезионного слоя на поверхности ТПР для СВЧ ПП

Разработанный раствор УМ-А3 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 сигнала.

Увеличить прочность сцепления металлической поверхности с препрегом без увеличения шероховатости поверхности, согласно литературным сведениям [126], можно обработкой в растворах на основе органосиланов, поскольку органосиланы могут с одной стороны связываться с присутствующими на поверхности металла оксидами и гидроксидами металлов, а с другой - с функциональными группами полимерного связующего препрега. Была исследована возможность обеспечения адгезии поверхности ТПР с препрегом обработкой в растворах органических силанов после предварительной подготовки поверхности различными способами в соответствии со схемами, приведенными на рисунке 3.31.

На основании литературных сведений в качестве органосиланов выбраны соединения с различными функциональными группами (R_s1 – содержит в своей структуре винильную функциональную группу, а R_s2 – аминогруппу).

Приведенные варианты обработки были опробованы как на медной поверхности, так и на поверхности нанесенного на медный ТПР тонкого ($\delta = 0,06$ - $0,09$ мкм) оловянного иммерсионного покрытия.

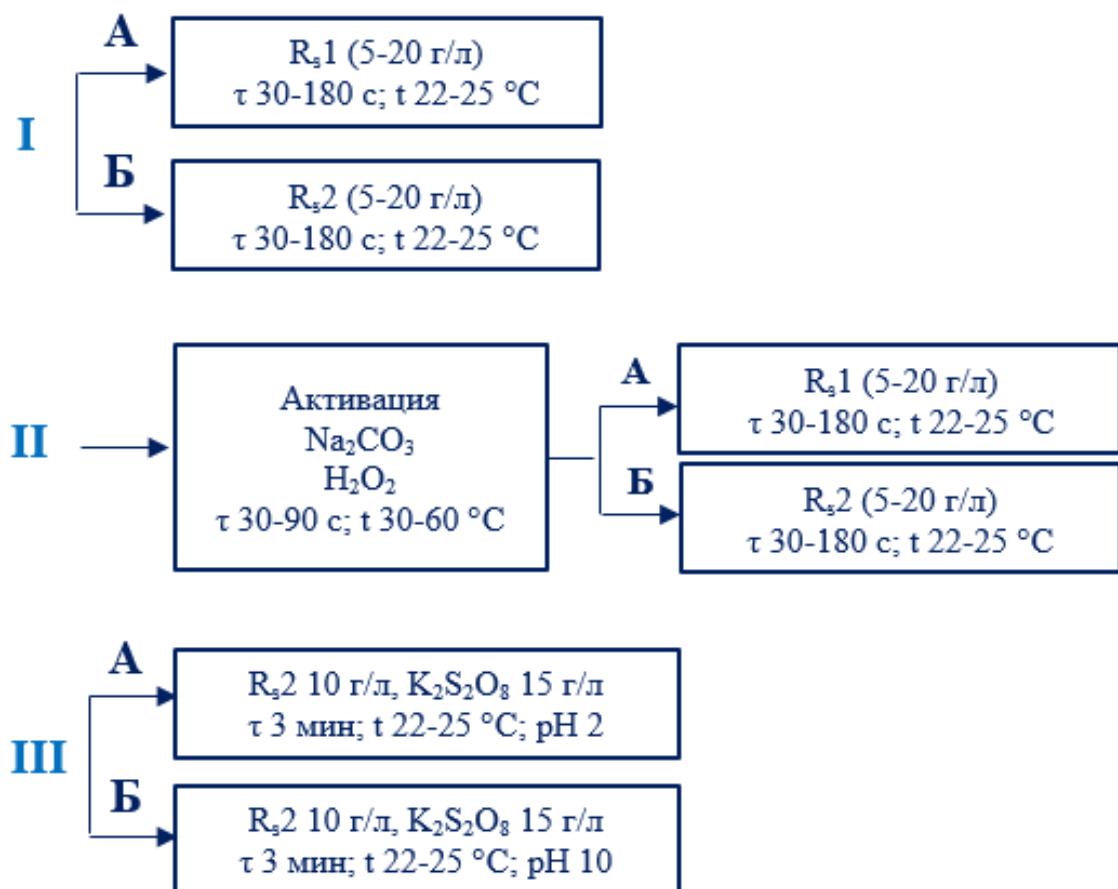


Рисунок 3.31 – Схемы вариантов обработки поверхности металлов

На рисунке 3.32 представлены зависимости прочности сцепления эпоксидной смолы ЭД-16 с поверхностью меди и олова от продолжительности обработки (τ) в водных растворах органосиланов. Как видно из приведенных данных прочность сцепления эпоксидного слоя с поверхностью иммерсионного олова несколько выше, чем с медью (8,8 МПа и 7,6 МПа соответственно), при этом во всех случаях обработка в водном растворе R_s2 оказала более положительное влияние на прочность сцепления, чем обработка в R_s1 . Наилучшие результаты были получены при обработке иммерсионного олова в течение 3-х минут в водном растворе R_s2 (12,4 МПа). Дальнейшее увеличение продолжительности процесса не приводит к увеличению адгезии, в связи с этим оптимальное время обработки составляет 3 мин.

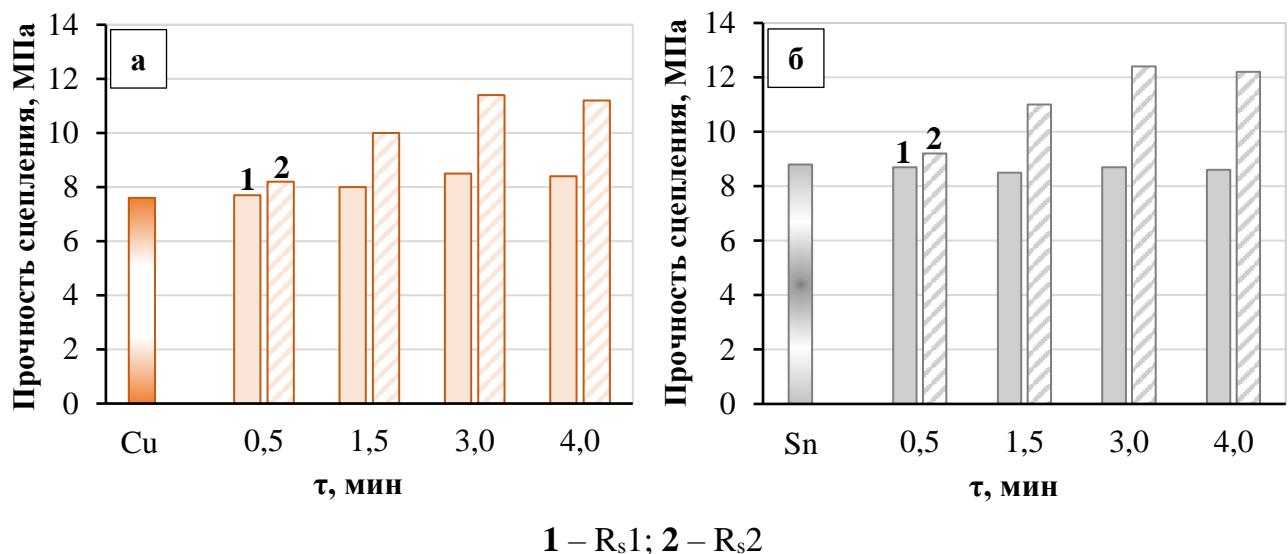


Рисунок 3.32 – Зависимость прочности сцепления эпоксидного слоя с поверхностью меди (а) и олова (б) от продолжительности обработки в растворах органосиланов

На рисунке 3.33 представлена зависимость прочности сцепления эпоксидного слоя с поверхностью меди и олова от концентрации органосиланов в растворе. Увеличение концентрации R_s1 в растворе с 5 до 10 г/л привело к незначительному увеличению прочности сцепления эпоксидного слоя как с поверхностью меди, так и с поверхностью олова (с 7,6 до 8,5 МПа при обработке меди и с 8,0 до 8,7 МПа при обработке олова). Увеличение концентрации органосилана R_s2 в растворе с 5 до 10 г/л способствует увеличению прочности сцепления с 9,0 до 11,4 МПа с поверхностью меди и с 9,9 до 12,4 МПа с поверхностью олова.

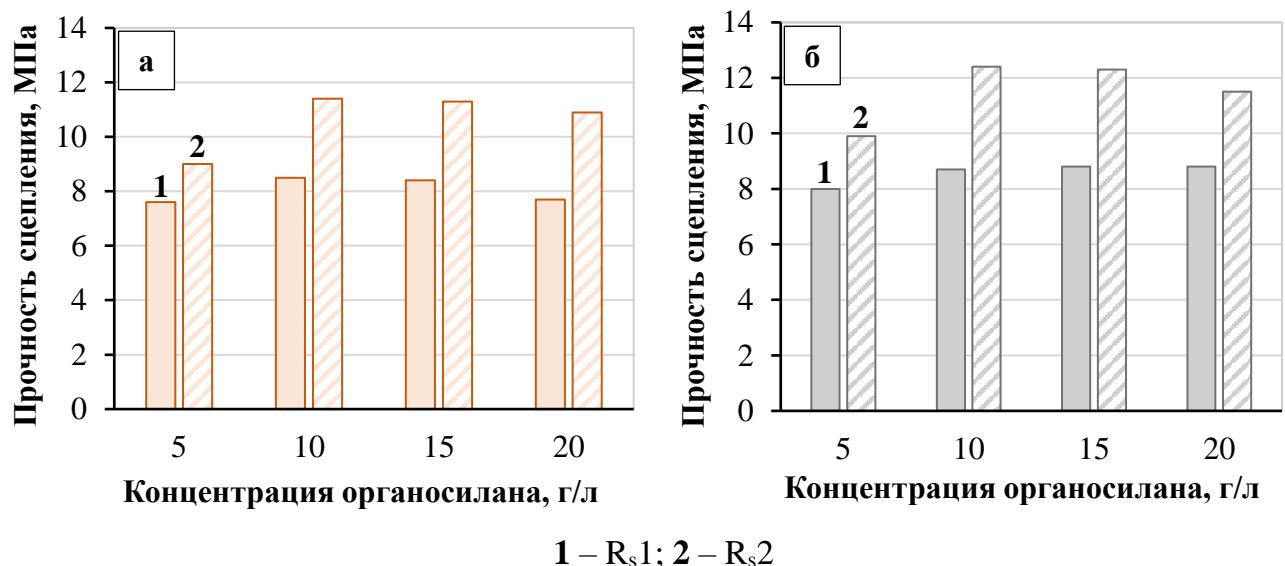


Рисунок 3.33 – Зависимость прочности сцепления эпоксидного слоя с поверхностью меди (а) и олова (б) от концентрации органосилана в растворе

Было сделано предположение, что предварительная стадия обработки поверхности в щелочном растворе, содержащем окислитель, может способствовать увеличению прочности сцепления с неметаллическими материалами. Было исследовано влияние предварительной обработки поверхности меди и олова в щелочном растворе, содержащем пероксид водорода в качестве окислителя. Установлено, что удается добиться увеличения адгезии на 14% после предварительной обработки как медной поверхности, так и поверхности олова в щелочном растворе ($\text{pH} \sim 11$), содержащем не менее 2 г/л пероксида водорода, что вероятно связано с формированием тонкого оксидного слоя на всей поверхности, который способствует образованию химических связей с органосиланом.

На рисунке 3.34 представлена зависимость прочности сцепления эпоксидной смолы с поверхностью меди и олова от температуры раствора предварительной обработки. Наиболее высокие значения прочности сцепления как на меди, так и на олове получены при температуре раствора 45 °C.

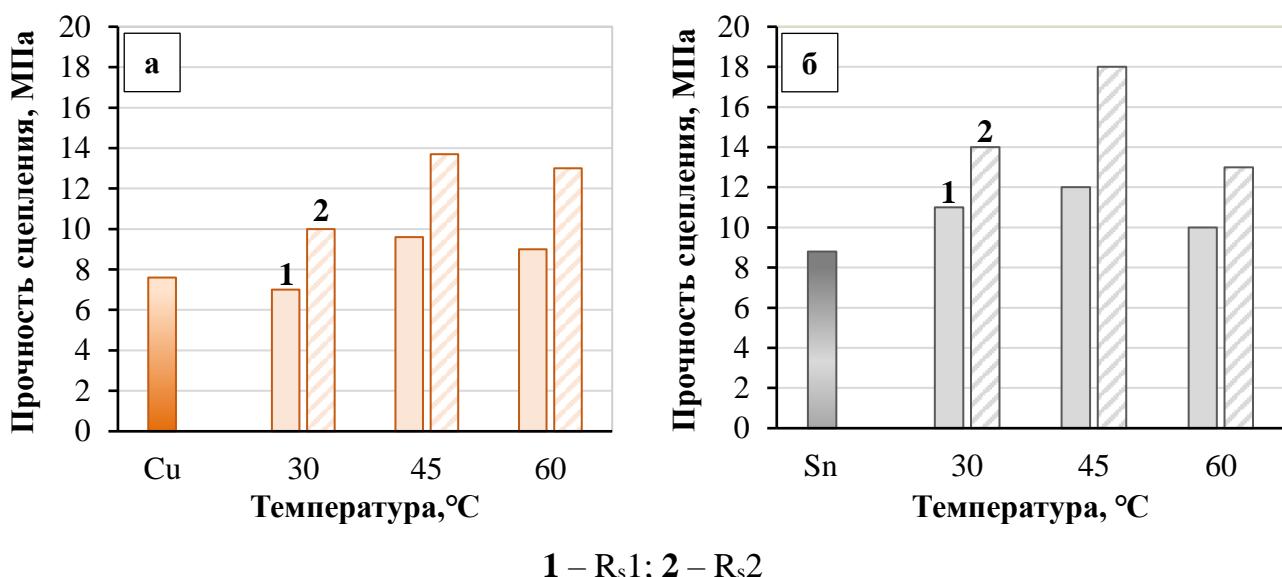
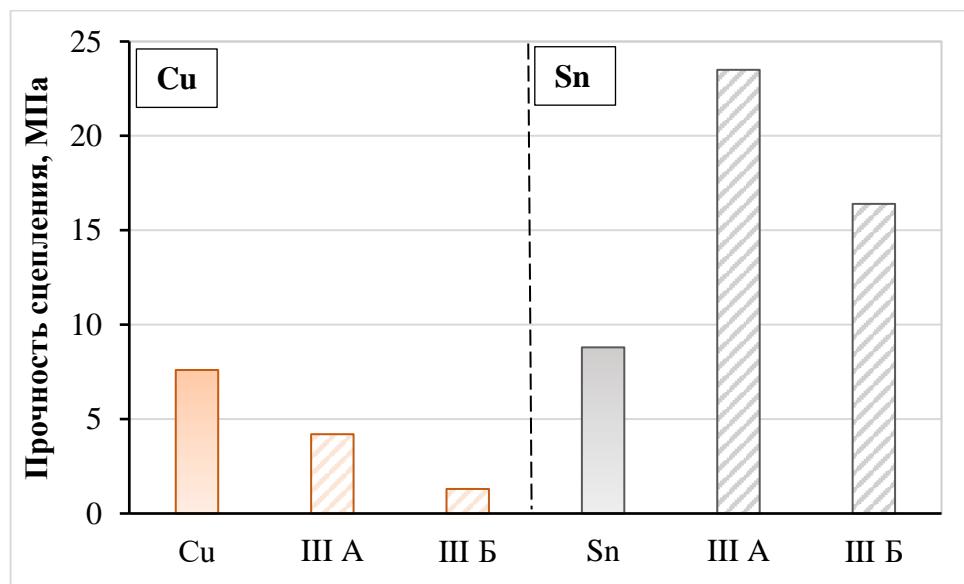


Рисунок 3.34 – Зависимость прочности сцепления эпоксидного слоя с поверхностью меди (а) и олова (б) от температуры раствора активации

Как можно заключить из приведенных на рисунках 3.32-3.34 данных, обработка поверхности в растворе органосилана R_s2 оказывает более положительное влияние на прочность сцепления, в связи с чем в дальнейших вариантах обработки не использовались водные растворы органосилана R_s1 .

Для минимизации продолжительности технологического процесса подготовки поверхности и с учетом положительного влияния присутствия окислителя в растворе предварительной подготовки, были опробованы варианты обработки, при которых окислитель вводили непосредственно в раствор органосиланов. В качестве окислителей использовали пероксид водорода и персульфат калия, однако, растворы органосиланов, содержащие пероксид водорода, были менее стабильными, чем с персульфатом калия, поэтому в дальнейшем не исследовались.

Следует также отметить, что на стабильность водных растворов R_s2 в значительной степени оказывает влияние pH раствора (при значении pH 10-11 растворы менее стабильны, чем при pH 2-5). С учетом всех вышеперечисленных факторов была исследована зависимость прочности сцепления эпоксидного слоя с поверхностью, обработанной в растворе органосилана R_s2 , содержащем персульфат калия, при pH раствора 2 и 10. Из рисунка 3.35 видно, что наилучшие результаты получены при обработке поверхности олова в растворе органосилана R_s2 при pH раствора 2.

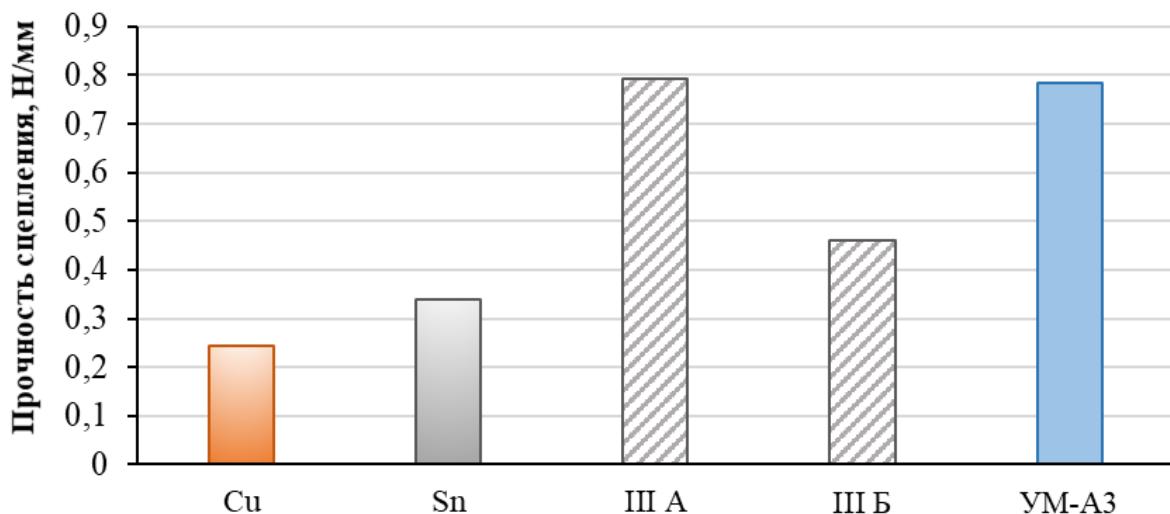


III А, III Б – варианты обработки в соответствии с рисунком 3.31

Рисунок 3.35 – Прочность сцепления эпоксидного слоя (метод нормального отрыва) с различным образом модифицированной поверхностью меди

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

Испытания на действующем предприятии по ГОСТ 26246.0-89 (методом отрыва полоски фольги) прочности сцепления препрега FR4 с поверхностью фольги показали, что адгезионный слой, сформированный в процессе двухстадийной обработки электролитической медной фольги, включающей стадии иммерсионного оловянирования с последующей обработкой в растворе **R_s2** и персульфата калия ($\text{pH} = 2$), обеспечивает прочность сцепления с препрегом $\sim 0,8 \text{ Н/мм}$, что сопоставимо со значениями адгезии для шероховатого металлоорганического слоя низкочастотных плат (рисунок 3.36).



III А, III Б – варианты обработки иммерсионного олова в соответствии с рисунком 3.31;
УМ-А3 – металлоорганический шероховатый слой

Рисунок 3.36 – Прочность сцепления эпоксидного слоя с поверхностью металла
(метод отрыва полоски фольги по ГОСТ 26246.0-89)

Таким образом, разработанная технология обработки поверхности меди, заключающаяся в формировании тонкого ($\delta = 0,06\text{--}0,09 \text{ мкм}$) слоя иммерсионного олова и его последующей обработки в течение 3-х минут в растворе, содержащем 10 г/л органического силана **R_s2** и 15 г/л персульфата калия ($\text{pH} = 2$), обеспечивает прочность сцепления с препрегом $\sim 0,8 \text{ Н/мм}$ без формирования развитого

микрорельефа. Данный способ подготовки поверхности может быть рекомендован в качестве *универсального* для подготовки внутренних слоев МПП, работающих при различных частотах.

3.1.4 Очистка поверхности меди перед прессованием внутренних слоев МПП

Одним из факторов, влияющих на качество формирования адгезионного слоя, является степень очистки поверхности от жировых загрязнений.

Стандартные растворы химического обезжиривания (ГОСТ 23661-79 [62], ГОСТ 23770-79 [64]) не удовлетворяют современным требованиям по технологичности и, вследствие склонности к пенообразованию, требуют введения дополнительных компонентов раствора – пеногасителей, которые, в свою очередь, могут частично оставаться на поверхности меди и негативно влиять на последующую обработку.

Известно, что для обезжиривания поверхности меди используются щелочные растворы, содержащие 30-50 г/л гидроксида натрия [58, 59].

С учетом патентной литературы для увеличения ресурса раствора были подобраны комплексообразующие соединения из класса аминоспиртов (моноэтаноламин, триэтаноламин и др.) [90]. Кроме того, некоторые обезжиривающие растворы, использующиеся на производствах ПП, способны растворять оксидную пленку на поверхности меди. Подобные растворы содержат соли различных гидроксикарбоновых кислот (например, лимонная, винная, яблочная и др.).

Исследовано влияние концентрации винной кислоты и соединения из класса аминоспиртов (далее АС) в растворе, содержащем 40 г/л гидроксида натрия, на смачиваемость поверхности меди (таблица 3.8). Из приведенных данных видно, что наилучшая степень очистки поверхности обеспечивается при содержании в растворе 1 г/л винной кислоты и 1,0-1,5 г/л АС.

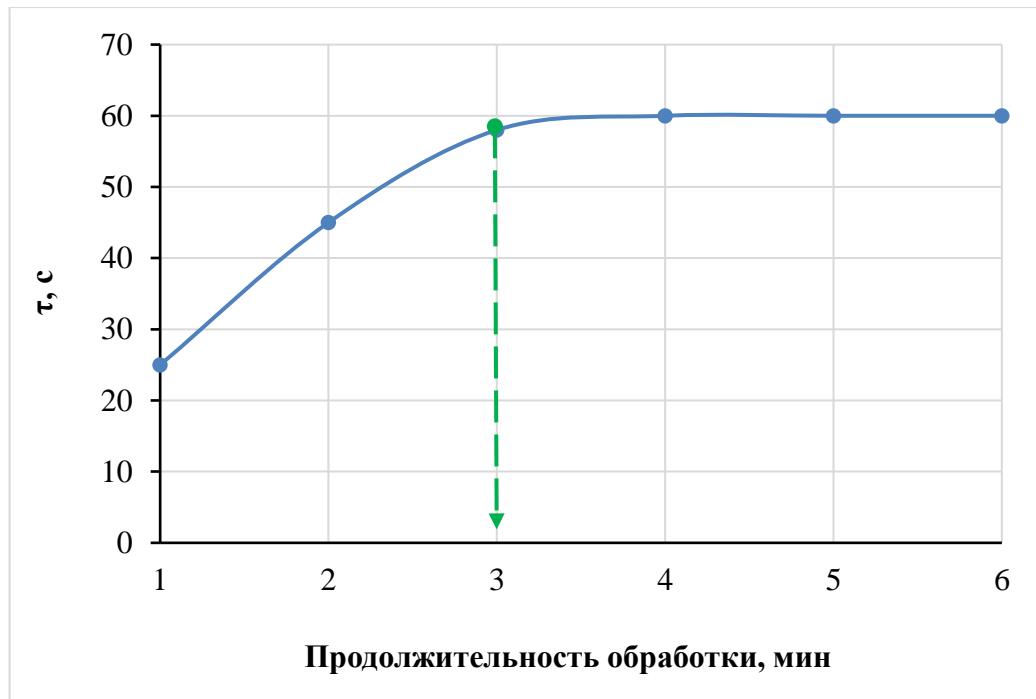
Таблица 3.8 – Зависимость смачиваемости поверхности от состава раствора очистки (τ 3,5 мин; t 70 °C)

| | | Концентрация винной кислоты, г/л | | | | | | |
|----------------------|-----|----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|
| | | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 3,0 |
| Концентрация АС, г/л | 0,5 | 5 - 30 секунд | 5 - 30 секунд | 30 - 45 секунд | 30 - 45 секунд | 45 - 55 секунд | 45 - 55 секунд | 60 секунд |
| | 1,0 | 5 - 30 секунд | 30 - 45 секунд | 45 - 55 секунд | 60 секунд | 5 - 30 секунд | 5 - 30 секунд | 5 - 30 секунд |
| | 1,5 | 5 - 30 секунд | 30 - 45 секунд | 45 - 55 секунд | 60 секунд | 5 - 30 секунд | 5 - 30 секунд | 5 - 30 секунд |
| | 2,0 | 5 - 30 секунд | 30 - 45 секунд | 45 - 55 секунд | 60 секунд | 5 - 30 секунд | 5 - 30 секунд | 5 - 30 секунд |
| | 3,0 | 5 - 30 секунд | 30 - 45 секунд | 45 - 55 секунд | 60 секунд | 5 - 30 секунд | 5 - 30 секунд | 5 - 30 секунд |

Таких же результатов по качеству очистки удалось добиться в растворе, приготовленном на водопроводной воде, введением в раствор динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилона Б) в концентрации 1,0-1,5 г/л.

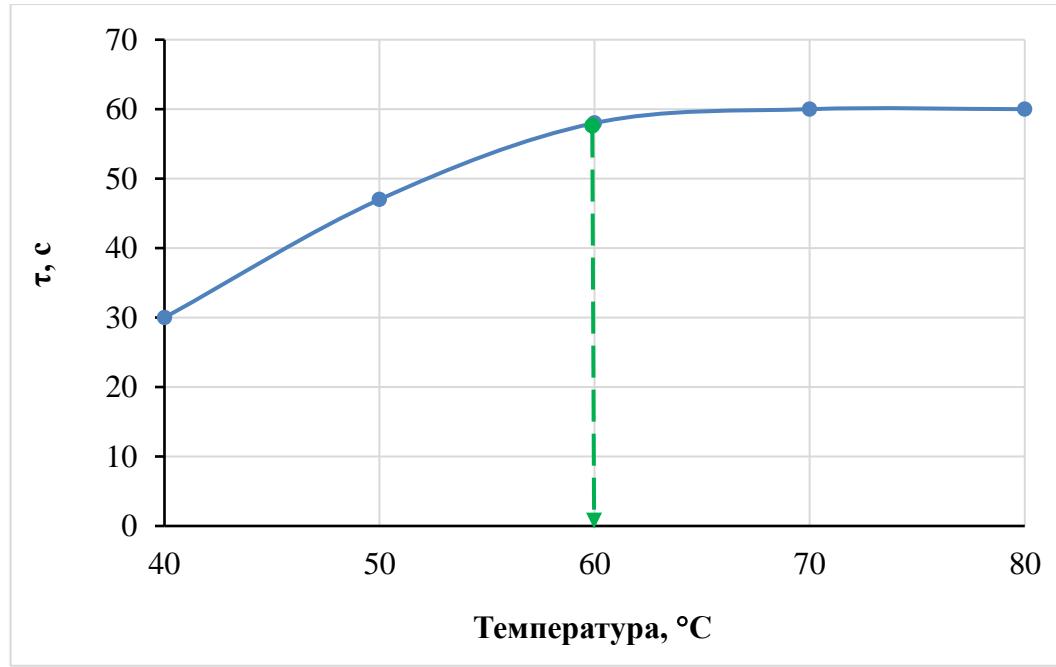
На рисунке 3.37 представлена зависимость смачиваемости поверхности от продолжительности обработки в растворе очистки. Как можно заключить из приведенных данных, необходимая степень очистки поверхности меди обеспечивается при продолжительности обработки в растворе очистки не менее 3-х минут, что сопоставимо с продолжительностью обработки в растворе зарубежных аналогов.

Исследовано влияние температуры раствора очистки на смачиваемость поверхности. Из приведенных данных (рисунок 3.38) видно, что необходимая степень очистки поверхности меди достигается при температуре раствора не менее 60 °C. Увеличение температуры раствора выше 80 °C нецелесообразно с экономической точки зрения.



Гидроксид натрия 40 г/л; винная кислота 1 г/л; АС 1 г/л; трилон Б 1 г/л

Рисунок 3.37 – Зависимость смачиваемости поверхности меди от продолжительности обработки в растворе очистки ($t = 70^\circ\text{C}$)



Гидроксид натрия 40 г/л; винная кислота 1 г/л; АС 1 г/л; трилон Б 1 г/л

Рисунок 3.38 – Зависимость смачиваемости поверхности меди от температуры раствора очистки ($\tau = 3$ мин)

Таким образом, обработка поверхности меди в растворе, содержащем гидроксид натрия 40 г/л, винную кислоту 1 г/л; АС 1,0-1,5 г/л; трилон Б 1,0-1,5 г/л, обеспечивает необходимую степень очистки в соответствии с ГОСТ 23770-79 п. 3.1 при продолжительности обработки 3-5 минуты и температуре раствора 60-80 °С.

3.1.5 Микротравление поверхности меди перед нанесением фоторезиста и паяльной маски

Адгезионные слои под фоторезист и паяльную маску не могут быть сформированы в растворах модификации поверхности ТПР внутренних слоев по следующим причинам. Поверхность, на которую наносится фоторезист должна быть менее шероховатой, чем на ТПР внутренних слоев, чтобы не возникало сложностей при последующем удалении фоторезиста, а поверхность металла перед нанесением паяльной маски не должна содержать металлоорганический слой, поскольку он будет препятствовать нанесению финишного покрытия.

Используемые на сегодняшний день на отечественных предприятиях технологии подготовки поверхности меди перед нанесением фоторезиста и паяльной маски включают в себя стадии кислой очистки, микротравления и кислой промывки (рисунок 3.39).



Рисунок 3.39 – Схема технологического процесса подготовки поверхности меди перед нанесением фоторезиста и паяльной маски

Стадия микротравления необходима для формирования развитого микрорельефа поверхности, что способствует увеличению прочности сцепления с неметаллическими материалами. При этом необходимо учитывать, что фоторезист является *временным* покрытием, которое после выполнения своей функции подвергается удалению, а паяльная маска остается на поверхности печатной платы

на протяжении всего срока эксплуатации и выполняет защитную функцию. В связи с этим, прочность сцепления обработанной поверхности медной фольги с фоторезистом должна быть ниже адгезии гальванически дорощенного медного покрытия к паяльной маске.

В современных зарубежных технологиях формирования адгезионного слоя перед нанесением светочувствительных материалов используются растворы микротравления, содержащие кислоту (неорганическую или органическую) 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 дорошенной меди ТПР, которые хорошо видны на приведенных на рисунке 3.40 фотографиях.

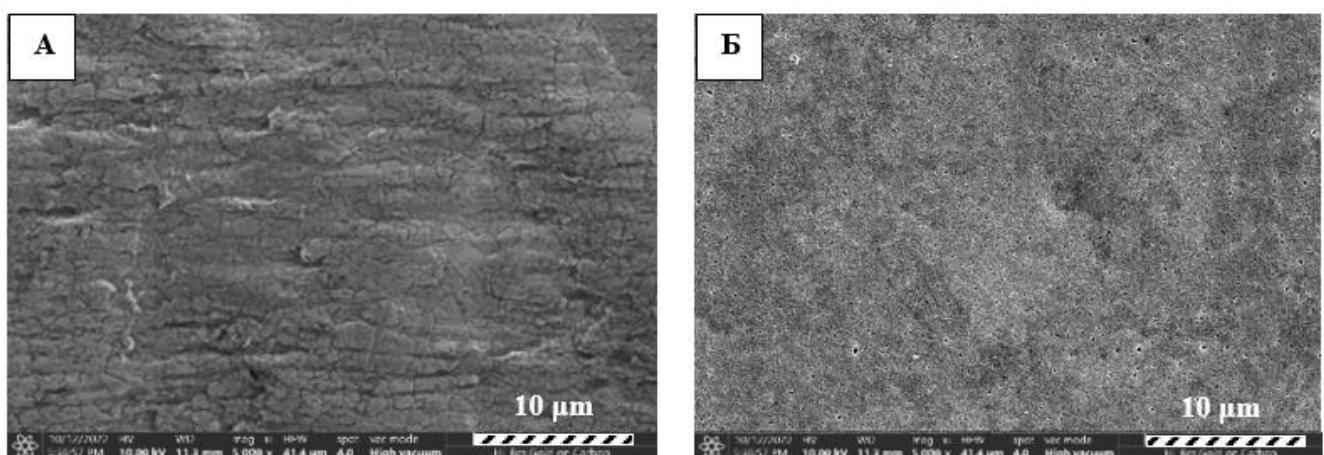


Рисунок 3.40 – СЭМ-изображения (x5000) поверхности фольгированного диэлектрика (А) и гальванически дорошенной меди ТПР (Б)

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 (пероксид водорода, персульфат калия) и хлорид-ионы.

Следует отметить, что в соответствии с ГОСТ Р 53432-2009 после нанесения светочувствительных материалов на заготовке *не должно наблюдаваться 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 0,5-1,0 мкм (под фоторезист) и 1,0-1,5 мкм (под паяльную маску); прочность сцепления обработанной поверхности меди с сухим пленочным фоторезистом $\sim 6,5$ МПа, с паяльной маской $\sim 10,5$ МПа.

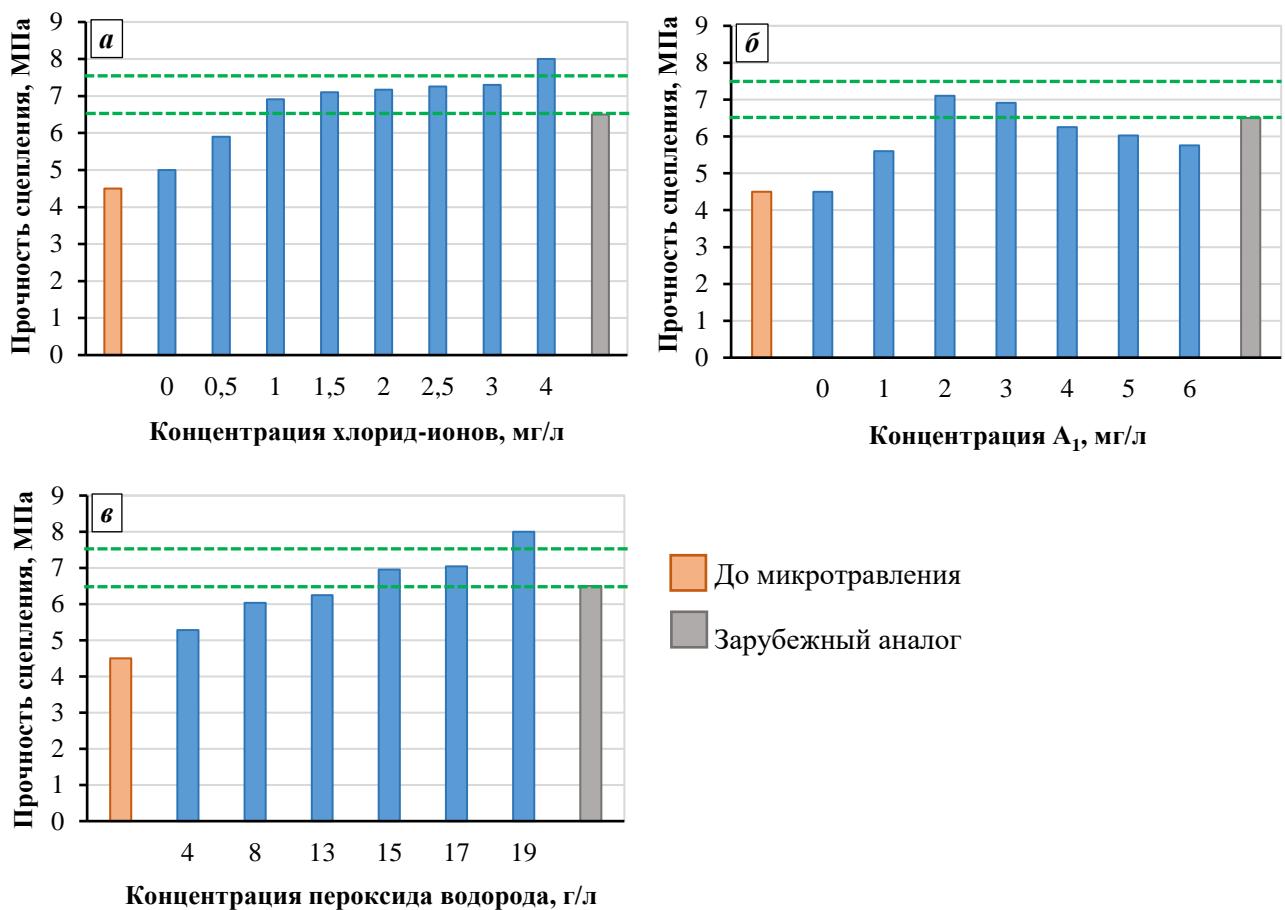
На начальном этапе разработки в качестве базовых были использованы водные растворы серной кислоты с пероксидом водорода/персульфатом калия в качестве окислителя. Обработка медной фольги в растворах, содержащих персульфат калия в качестве окислителя, способствовала увеличению шероховатости поверхности, однако скорость травления в значительной степени зависела от концентрации ионов меди в растворе и ресурс раствора не превышал 20 г/л по ионам меди. В связи с этим, в качестве окислителя был выбран пероксид водорода, поскольку введение в раствор, содержащий серную кислоту и пероксид водорода ионов меди (5-40 г/л), обеспечивает стабильную скорость травления во всем диапазоне концентраций ионов меди.

На основании предварительных исследований и с учетом литературных данных в качестве базового был выбран раствор, содержащий, г/л: серную кислоту 80-100; пероксид водорода 4-19; гетероциклическое азотсодержащее соединение (далее А₁) 0-45 мг/л; хлорид-ионы 0-4 мг/л; ионы меди 5-40.

Исследовано влияние состава раствора и параметров процесса микротравления на характеристики адгезионного слоя. Приведенные на рисунке 3.41 зависимости прочности сцепления фоторезиста с обработанной 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.

Наилучшие результаты по адгезии с *фоторезистом* получены при обработке в растворе, содержащем (г/л): серную кислоту 80-100; пероксид водорода 15-17; A_1 2-3 мг/л; хлорид-ионы 1-3 мг/л; ионы меди 5-40 (рисунок 3.41). Средняя глубина травления поверхности меди составляет 0,7 мкм.



а – H_2SO_4 90 г/л, H_2O_2 15 г/л, A_1 3 мг/л; **б** – H_2SO_4 90 г/л, H_2O_2 15 г/л, Cl^- 2 мг/л

в – H_2SO_4 90 г/л, A_1 3 мг/л, Cl^- 2 мг/л; (а, б, в - δ не более 1 мкм)

Рисунок 3.41 – Зависимость прочности сцепления сухого пленочного фоторезиста с поверхностью медной электролитической фольги от состава раствора микротравления

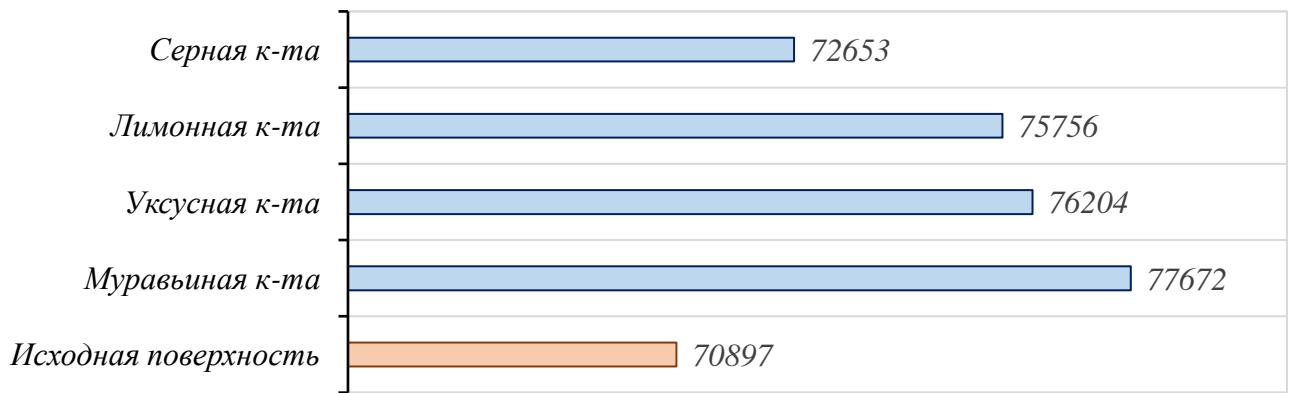
Разработанный сернокислый раствор, как показали эксперименты, может быть использован для микротравления медной поверхности перед нанесением паяльной маски при увеличении глубины травления до 1,0-1,5 мкм за счет увеличения продолжительности процесса до 1,5-2,0 минут и/или повышения температуры до 40 °С.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

При использовании в растворе микротравления органической кислоты введения в состав раствора окислителя не требуется. Травление меди в растворах органических кислот протекает по реакции контрпропорционирования, т.е. металлическая медь реагирует с соединением двухвалентной меди с образованием соединения одновалентной меди, которая далее окисляется кислородом барботируемого воздуха до двухвалентного состояния.

С учетом научно-технической и патентной литературы в качестве объекта исследования был выбран раствор микротравления, содержащий, г/л: органическую кислоту 20-120; ионы меди (в виде хлорида или сульфата меди) 10-40; хлорид-ионы (в виде хлорида натрия) 1-50; гидроксид натрия до pH 3,0-3,5.

В качестве органической кислоты использовали муравьиную, лимонную и уксусную кислоты. На рисунке 3.42 представлены значения истинной площади поверхности образцов фольгированного диэлектрика, обработанных в растворе микротравления на основе различных кислот. Установлено, что во всех случаях относительное увеличение площади составляет не более 10%, что является крайне недостаточным. Из приведенных данных видно, что наиболее высокие значения истинной площади поверхности соответствуют образцам, обработанным в растворе на основе *муравьиной* кислоты.

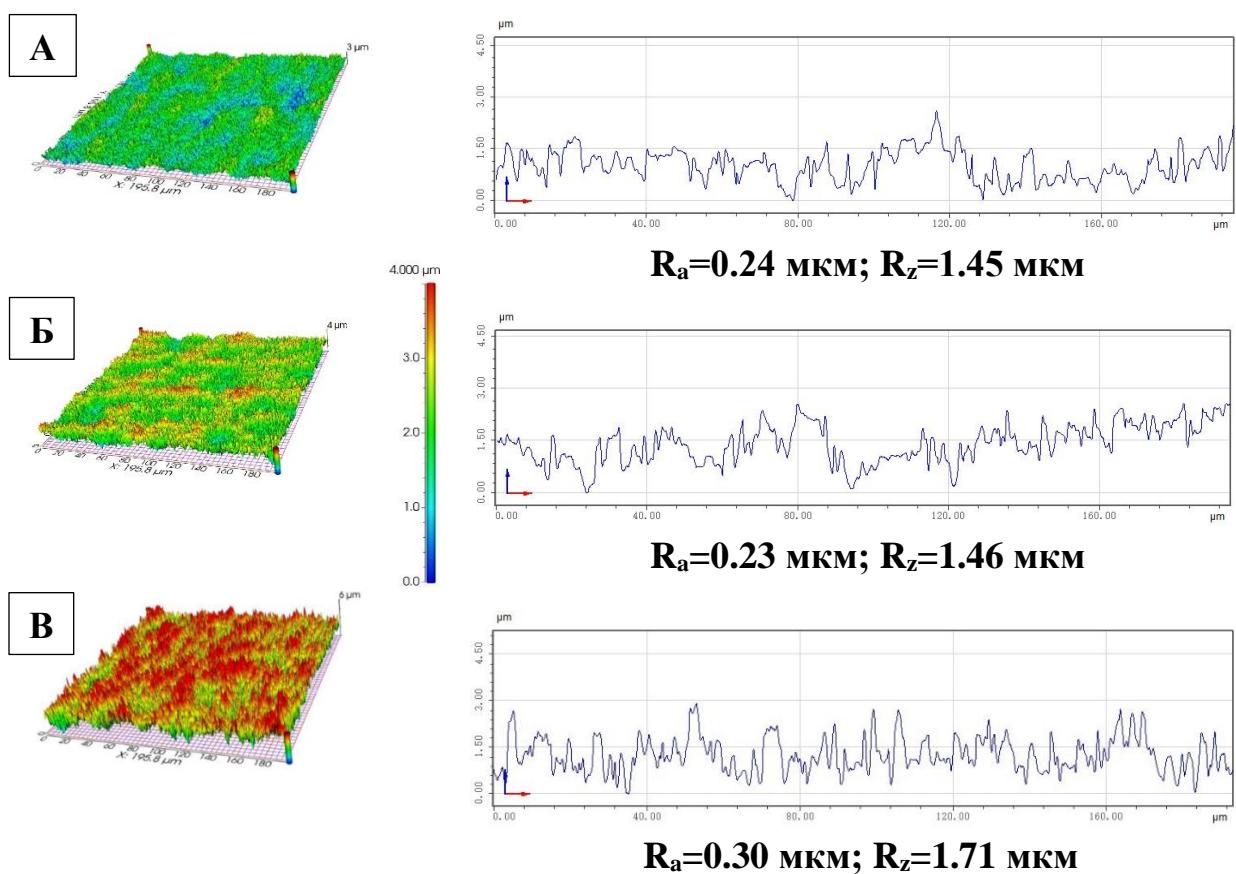
При исследовании влияния концентрации муравьиной кислоты и pH раствора микротравления на параметры шероховатости поверхности меди было обнаружено, что при значении pH раствора 3,0-3,5 формируется более развитый микрорельеф поверхности (рисунок 3.43 в), чем при pH 1,0-1,5 (рисунок 3.43 б) при одинаковой концентрации муравьиной кислоты. Наилучшие результаты были получены при концентрации муравьиной кислоты в растворе 80-100 г/л (pH 3,0-3,5).



Кислота 1,17 г-экв/л; хлорид-ионы 0,05 г-экв/л; ионы меди 0,20 г-экв/л

Геометрическая площадь исследуемой поверхности образцов 67 170,607 мкм²

Рисунок 3.42 – Значения истинной площади поверхности образцов фольгированного диэлектрика (в мкм^2), обработанных в растворах микротравления на основе различных кислот, определенные с помощью конфокального лазерного микроскопа (п. 2.6 методики эксперимента)



А – исходная поверхность; Б – pH 1,2; В – pH 3,1

Рисунок 3.43 – 3D-изображения и профилограммы поверхности меди, обработанной в растворах микротравления с различным значением pH

Исследовано влияние концентрации ионов меди и хлорид-ионов в растворе микротравления на параметры шероховатости формирующейся поверхности.

На рисунках 3.44 и 3.45 представлены зависимости параметров шероховатости (R_a и R_z соответственно) от концентрации ионов меди в растворе. Во всем исследуемом диапазоне концентраций ионов меди после травления наблюдается увеличение параметров шероховатости относительно исходной поверхности меди. Увеличение концентрации ионов меди более 30 г/л приводит к снижению параметров шероховатости, что может быть связано со снижением скорости травления и, соответственно, глубины травления (с 1 до 0,8 мкм).

Представленные на рисунках 3.46 и 3.47 зависимости параметров шероховатости поверхности меди от концентрации хлорид-ионов в растворе микротравления свидетельствуют о том, что наиболее развитый микрорельеф в исследуемом растворе микротравления формируется при концентрации ионов хлора равной 30 г/л.

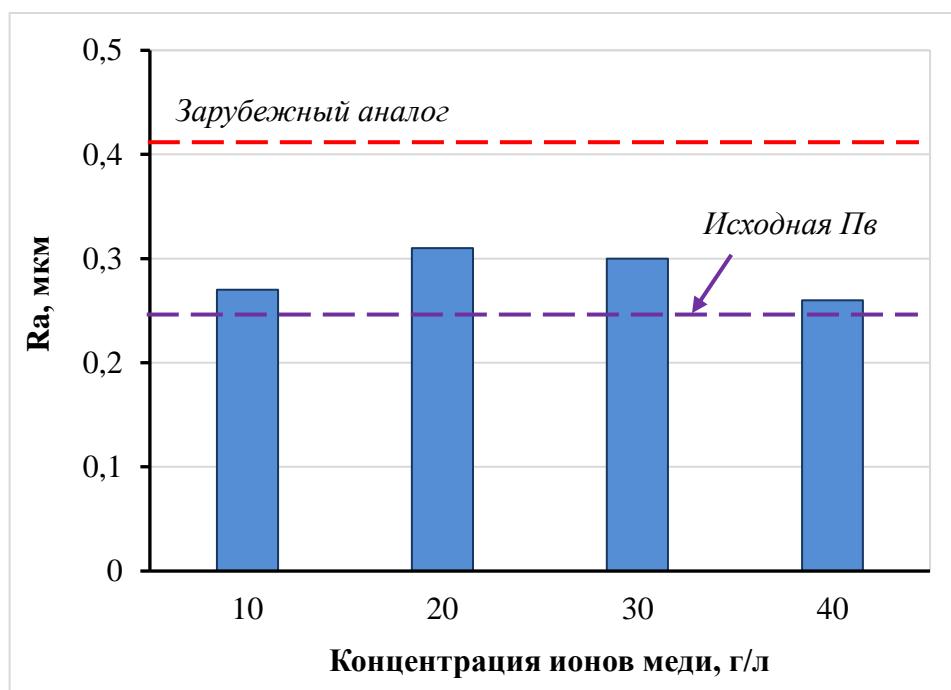


Рисунок 3.44 – Зависимость параметра шероховатости поверхности меди R_a от концентрации ионов меди в растворе микротравления

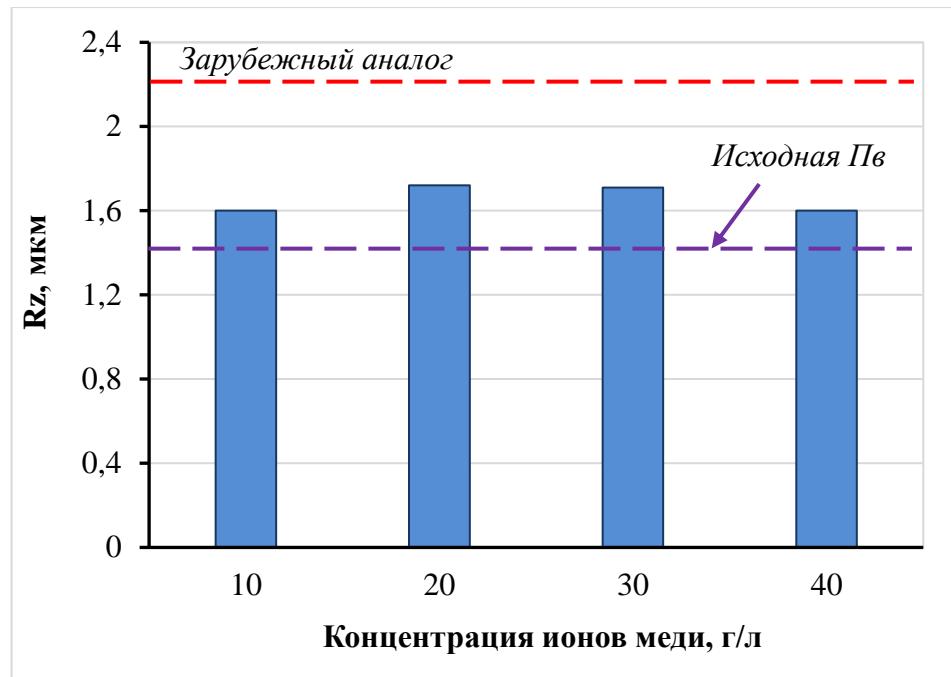


Рисунок 3.45 – Зависимость параметра шероховатости поверхности меди R_z от концентрации ионов меди в растворе микротравления

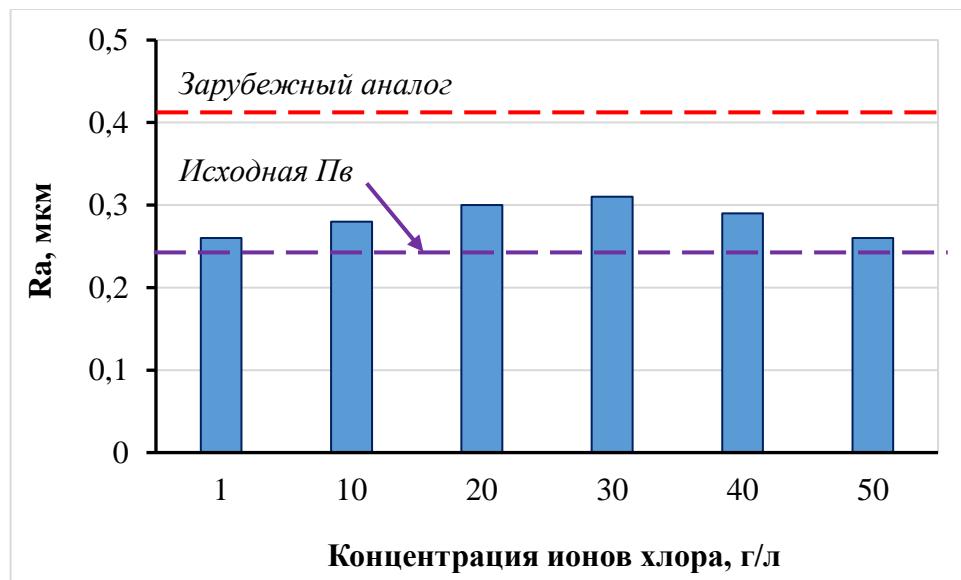


Рисунок 3.46 – Зависимость параметра шероховатости поверхности меди R_a от концентрации ионов хлора в растворе микротравления

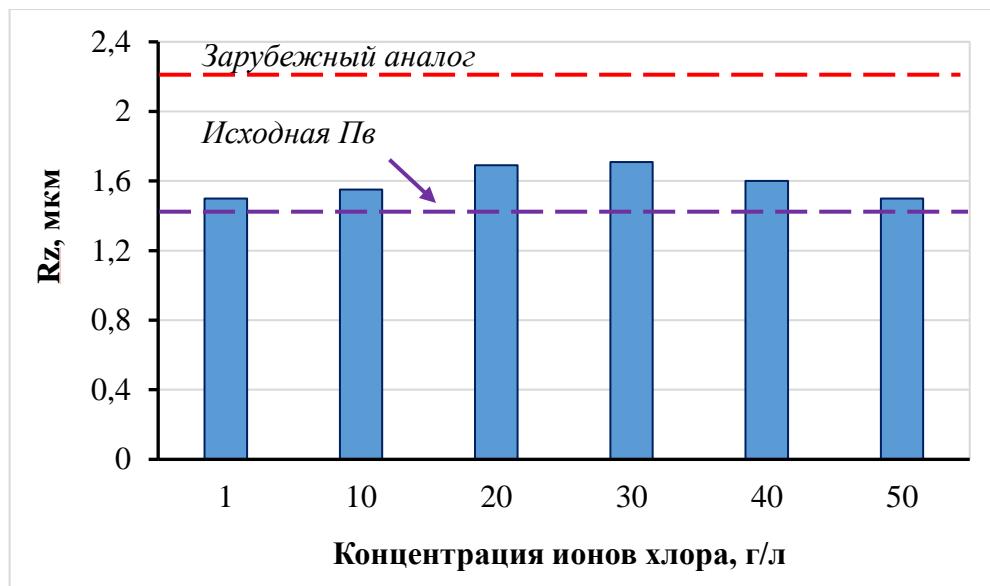


Рисунок 3.47 – Зависимость параметра шероховатости поверхности меди R_z от концентрации ионов хлора в растворе микротравления

Таким образом, 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.

Из литературных источников известно, что с целью увеличения шероховатости формирующейся поверхности в растворы микротравления на основе органических кислот вводят соединения, содержащие в своей структуре аминогруппу или амидную группу, гетероциклические азотсодержащие соединения, а также полимеры типа четвертичных солей аммония.

Исследовано влияние ряда добавок (БТА, полиакриламида, полиэтилениминов разветвленного строения, бинарно-сополимеризованного полимера четвертичного аммония и др.) на шероховатость формирующейся поверхности.

Наиболее положительное влияние на микрорельеф формирующейся поверхности оказало присутствие в растворе полиакриламида или бинарно-сополимеризованного полимера четвертичного аммония (П1).

На рисунках 3.48 и 3.49 представлены зависимости параметров шероховатости обработанной поверхности от концентрации полиакриламида в растворе микротравления. Из приведенных зависимостей видно, что полиакриламид оказывает положительное влияние на шероховатость формирующейся поверхности при концентрации в растворе более 15 мг/л. При концентрации полиакриламида 20 мг/л формируется поверхность, которая по параметру шероховатости R_a сопоставима с зарубежным аналогом, однако по параметру R_z ему уступает (2,04 мкм и 2,27 мкм).

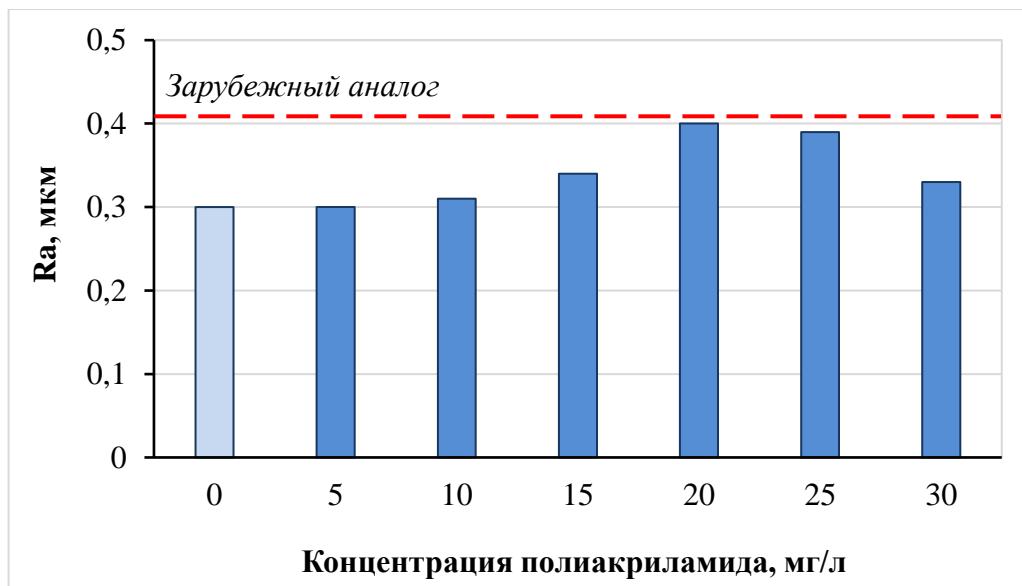


Рисунок 3.48 – Зависимость параметра шероховатости поверхности меди R_a от концентрации полиакриламида в растворе микротравления

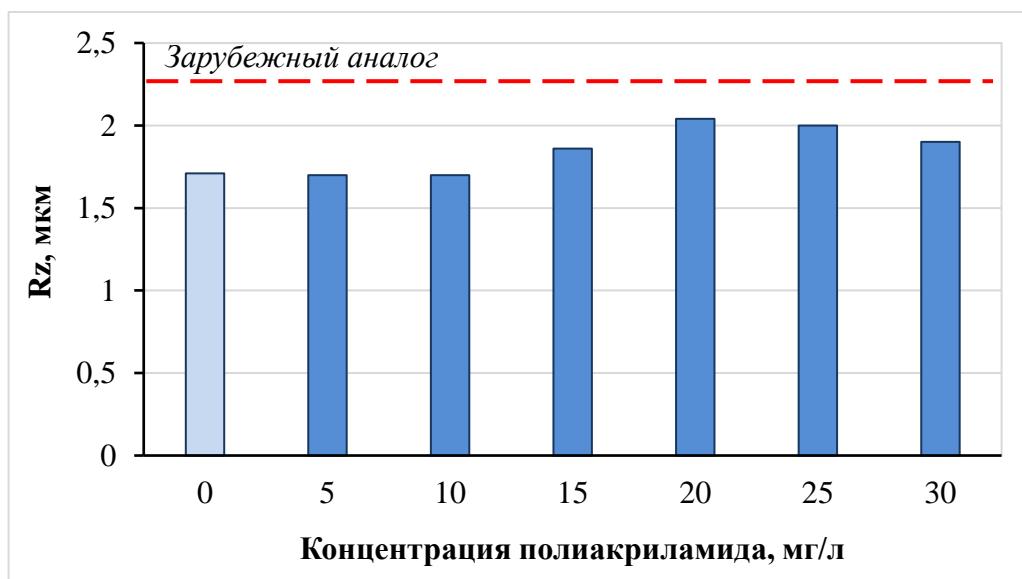


Рисунок 3.49 – Зависимость параметра шероховатости поверхности меди R_z от концентрации полиакриламида в растворе микротравления

Исследования влияния концентрации добавки П1 в растворе микротравления на шероховатость формирующейся поверхности показали, что в диапазоне концентраций 70-150 мг/л параметры шероховатости поверхности меди не уступают зарубежному аналогу, а в диапазоне концентраций 90-130 мг/л превосходят его (рисунки 3.50 и 3.51). Дальнейшее увеличение концентрации П1 в растворе микротравления приводит к снижению параметров шероховатости.

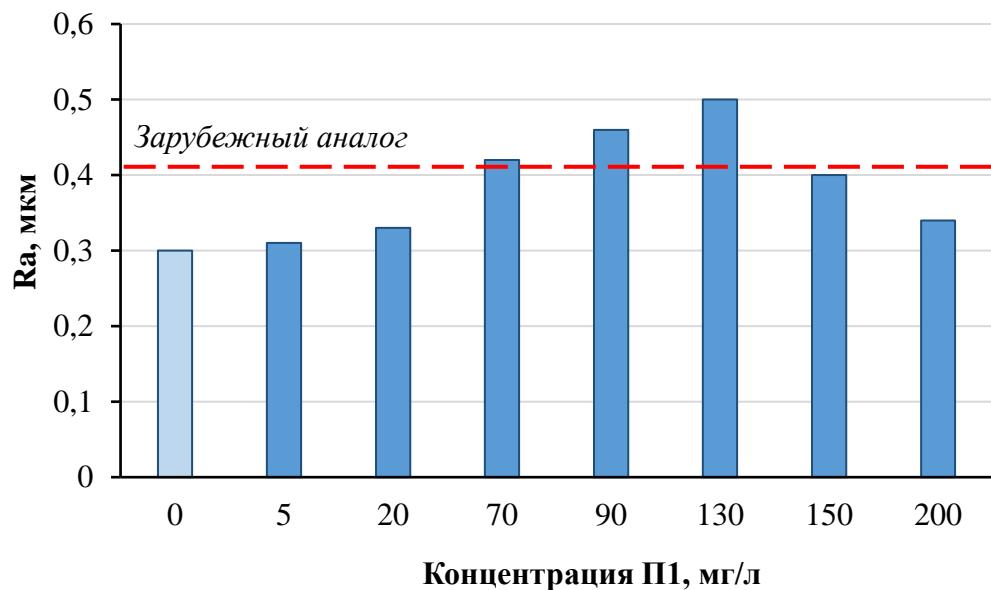


Рисунок 3.50 – Зависимость параметра шероховатости поверхности меди R_a от концентрации П1 в растворе микротравления

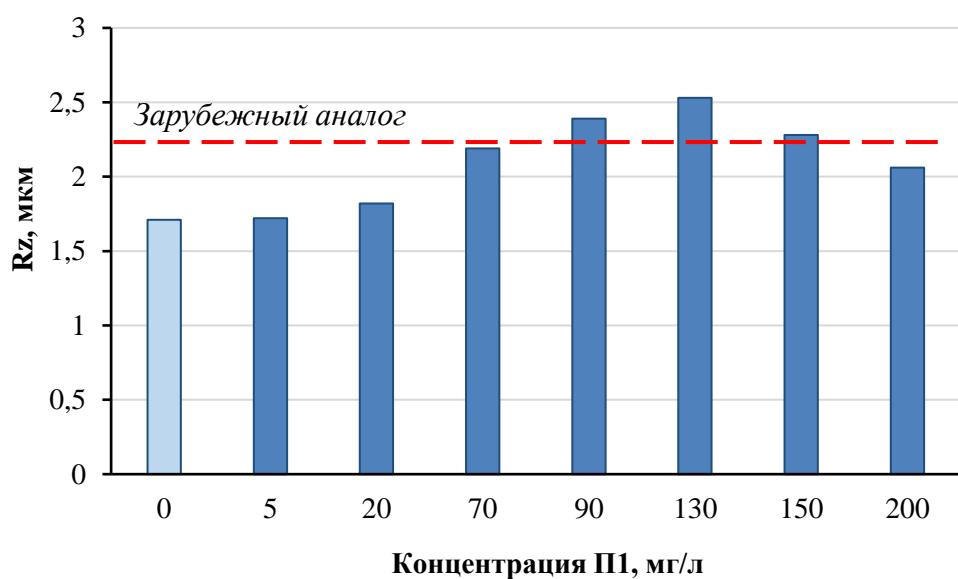
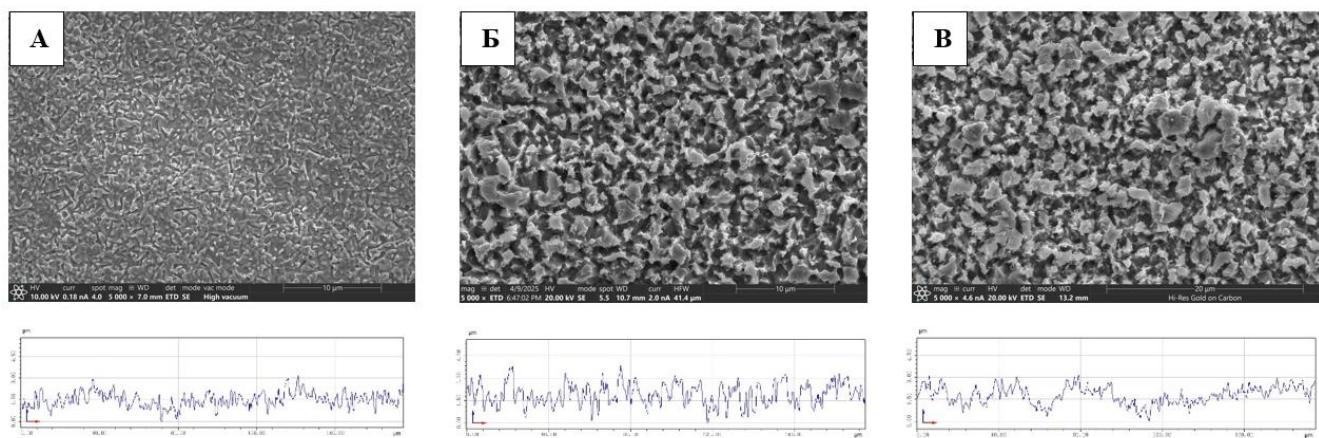


Рисунок 3.51 – Зависимость параметра шероховатости поверхности меди R_z от концентрации П1 в растворе микротравления

По приведенным на рисунке 3.52 СЭМ-изображениям и профилограммам поверхности видно, что адгезионный слой, сформированный в присутствии в растворе добавки П1 отличается более развитым микрорельефом по сравнению с микрорельефом, сформированным в базовом растворе. Следует отметить, что скорости травления в базовом растворе и в растворе, содержащем П1, сопоставимы и составляют $\sim 0,33$ мкм/мин. Учитывая эти факты, можно предположить, что увеличение шероховатости поверхности связано с преимущественной адсорбцией П1 и блокировкой поверхности на микровыступах, что способствует локальному травлению меди в микропадинах. Морфология поверхности после обработки в растворе, содержащем П1, схожа с морфологией поверхности, сформированной в растворе зарубежного аналога.



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

Б – Базовый раствор + 130 мг/л П1; В – зарубежный аналог

Рисунок 3.52 – СЭМ-изображения (Х5000) и профилограммы поверхности фольгированного диэлектрика после микротравления

Рекомендуемые значения глубины травления, приведенные в нормативно-технической документации, составляют от 0,5 до 1,0 мкм. На рисунках 3.53 и 3.54 представлены параметры шероховатости, 3D-изображения и профилограммы поверхности меди, обработанной в растворе, содержащем 130 мг/л П1 (далее раствор УМ-П1), при различной глубине травления. Из приведенных данных видно, что с увеличением глубины травления параметры шероховатости поверхности, формирующейся в растворе УМ-П1, увеличиваются, что также может объясняться преимущественной адсорбцией добавки на микровыступах.

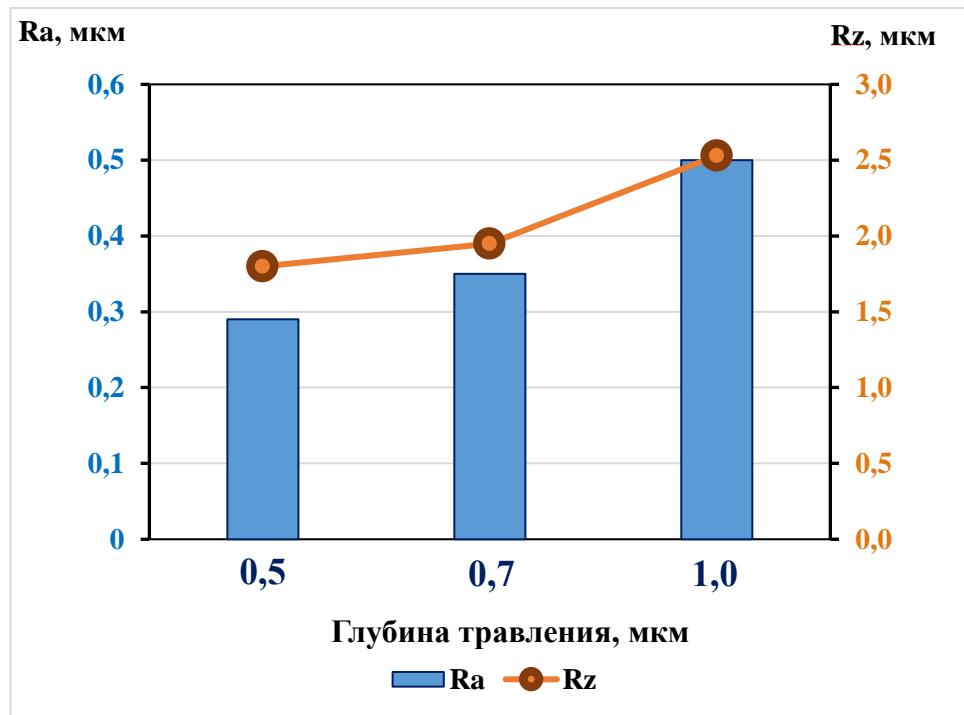


Рисунок 3.53 – Параметры шероховатости поверхности медной фольги при различной глубине травления

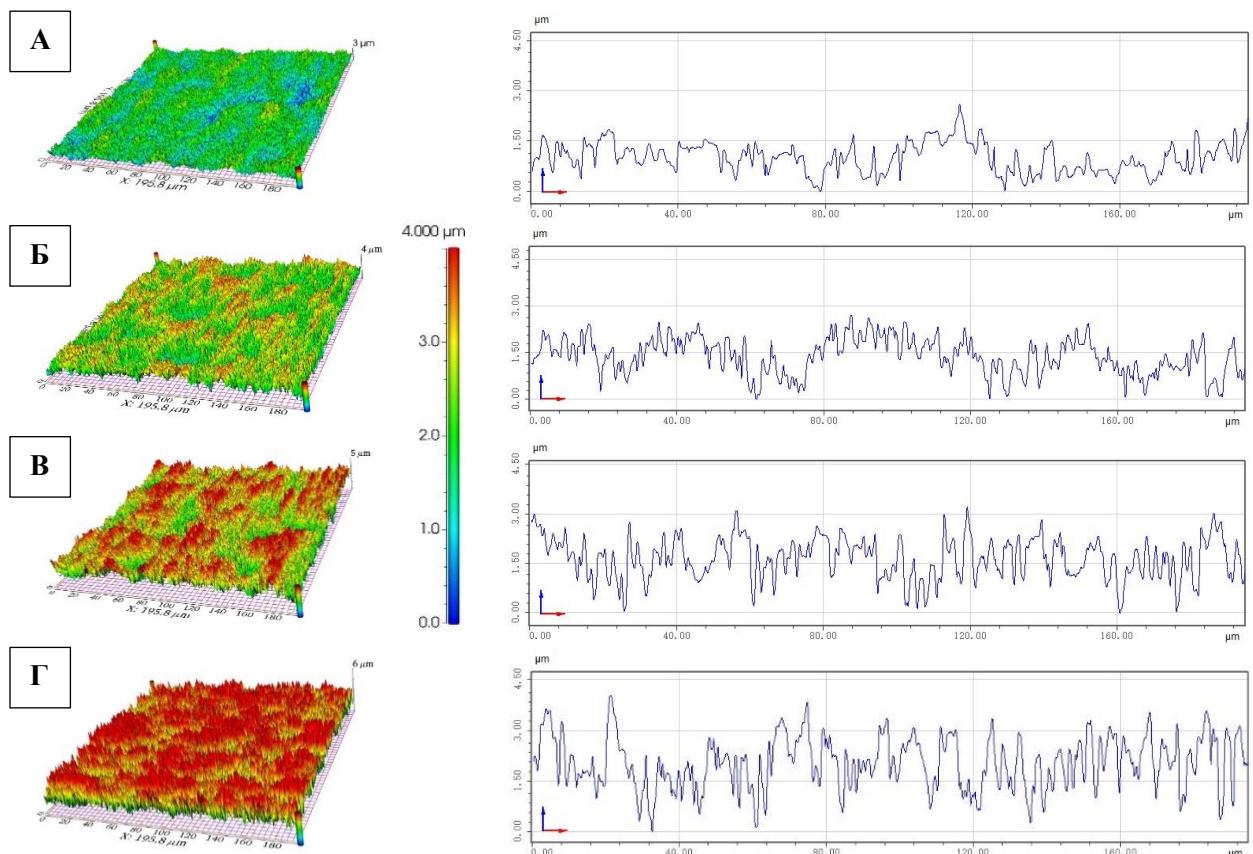


Рисунок 3.54 – 3D-изображения и профилограммы исходной поверхности медной фольги (А) и обработанной в растворе УМ-П при глубине травления 0,5 (Б), 0,7 (В), 1,0 мкм (Г)

Приведенные на рисунке 3.55 данные позволили определить среднюю глубину травления и, как следствие, продолжительность обработки, обеспечивающую необходимую прочность сцепления поверхности меди с сухим пленочным фоторезистом. Как видно из приведенных данных, необходимая прочность сцепления обеспечивается при глубине травления 0,5 мкм (продолжительность обработки 1,5 мин при температуре раствора 22-25 °С). Таким образом, обработка *медной фольги* в разработанном растворе УМ-П1 позволяет сформировать необходимую шероховатость при меньшей глубине травления в сравнении с сульфатным раствором микротравления.

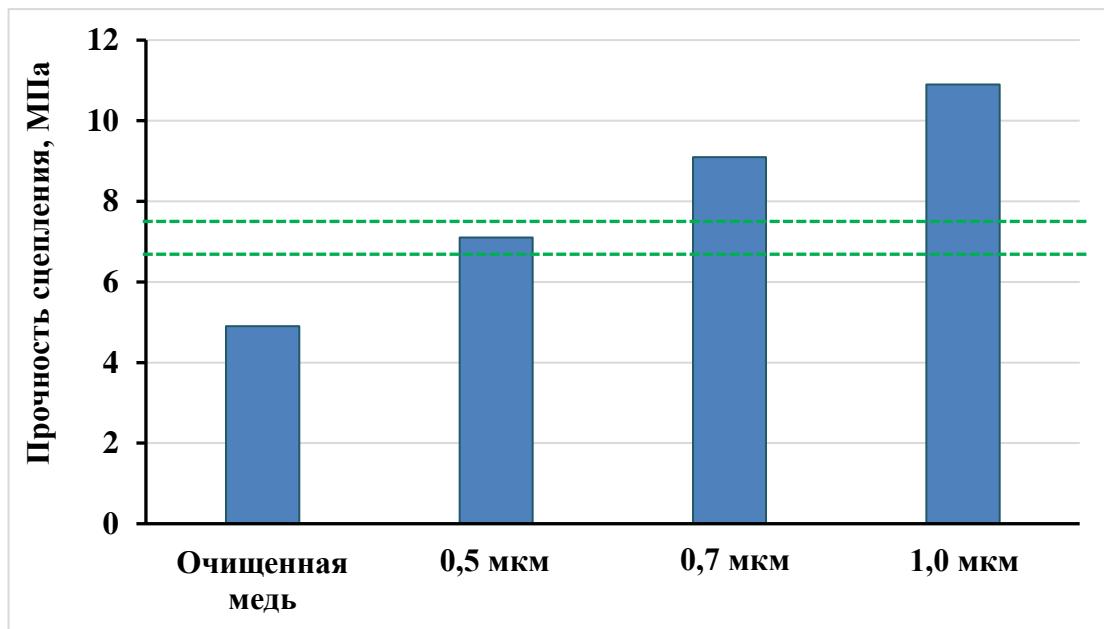


Рисунок 3.55 – Значения прочности сцепления фоторезиста с фольгированным диэлектриком при различной глубине травления медной фольги

Сократить продолжительность обработки можно за счет увеличения температуры раствора (рисунок 3.56). Увеличение температуры раствора до 30 °С позволяет сократить продолжительность процесса обработки до 50 секунд.

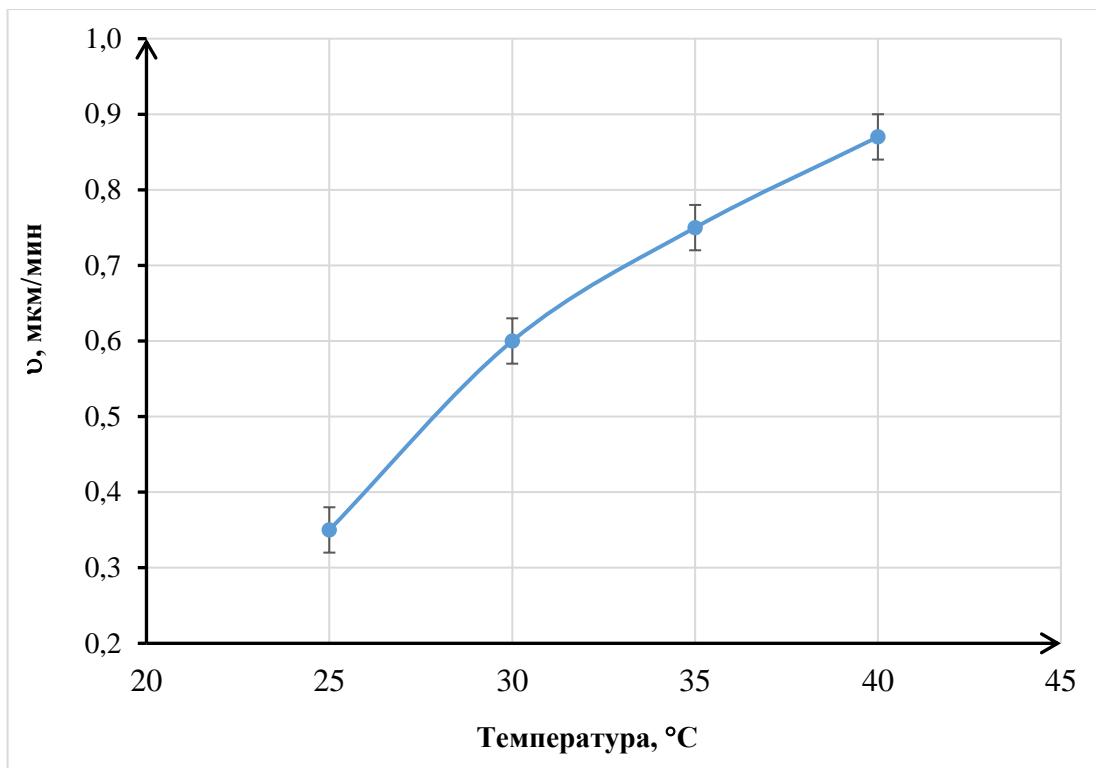
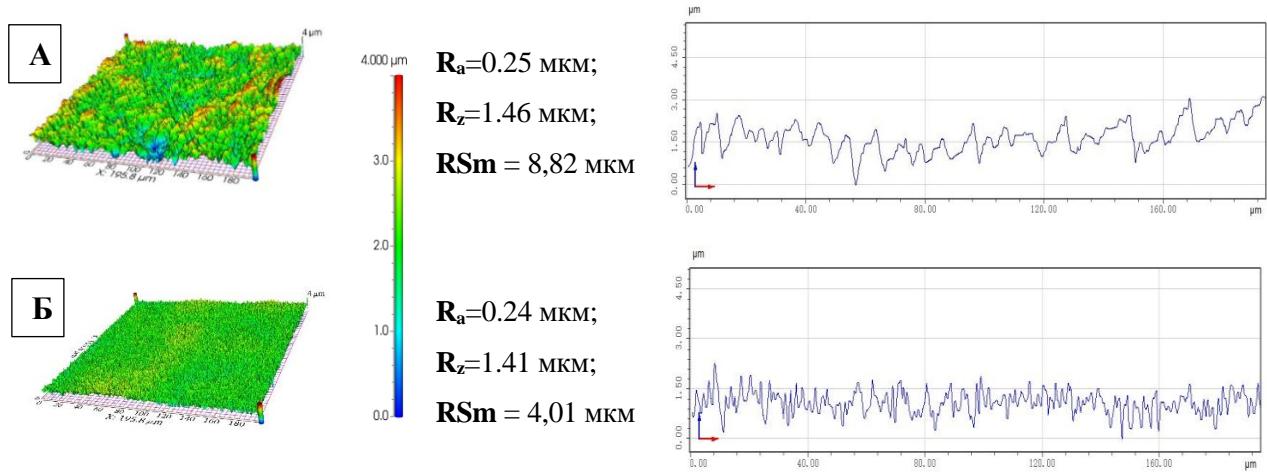


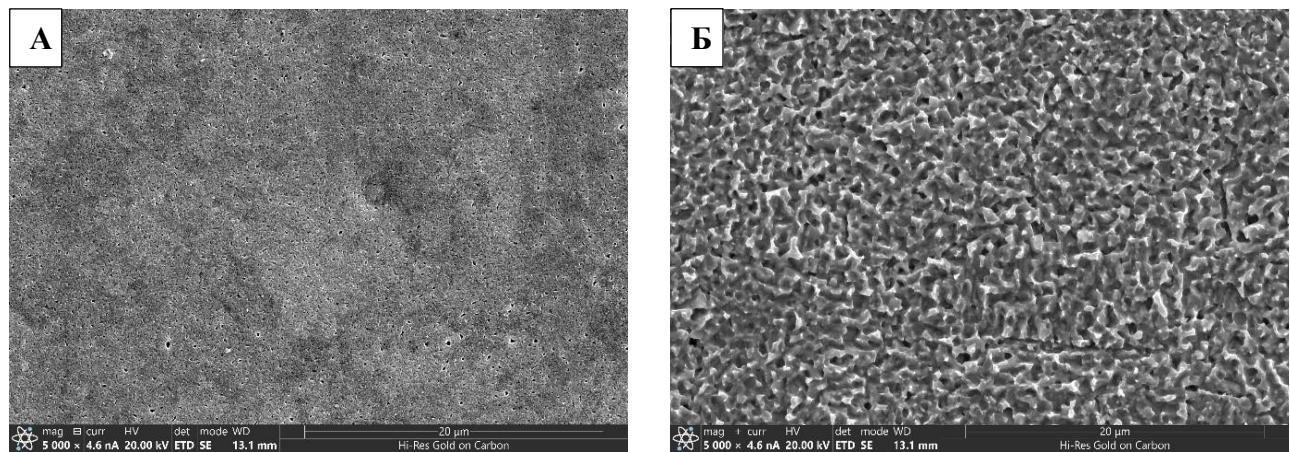
Рисунок 3.56 – Зависимость скорости травления от температуры раствора УМ-П1

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 3.57 данных, практически не изменяются по сравнению с характеристиками исходной поверхности. Однако, по СЭМ-изображениям поверхности (рисунок 3.58) видно, что после обработки в растворе микрорельеф поверхности становится более развитым, чем до обработки. Удельная площадь поверхности в данном случае увеличивается не за счет высоты элементов профиля, а за счет уменьшения расстояния между ними, о чем свидетельствуют 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; CuCl₂ 43-63 г/л; NaCl 22-31 г/л; П1 70-150 мг/л; pH 3,0-3,5

Рисунок 3.57 – 3D-изображения, профилограммы и параметры шероховатости поверхности гальванически дорощенного медного покрытия ТПР ($\delta = 25 \text{ мкм}$) до (А) и после (Б) микротравления



НСООН 80-100 г/л; CuCl₂ 43-63 г/л; NaCl 22-31 г/л; П1 70-150 мг/л; pH 3,0-3,5

Рисунок 3.58 – СЭМ-изображения поверхности (х5000) гальванически дорощенного медного покрытия до (А) и после (Б) микротравления

Таким образом, 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 (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.

3.1.6 Очистка поверхности меди перед нанесением фоторезиста и паяльной маски

Назначением кислой очистки является удаление с поверхности пассивных пленок (оксидных, хроматных). Из литературных сведений известно, что в качестве основных компонентов в растворах кислой очистки используют сочетание органических (лимонная, винная, метилсульфоновая) и/или неорганических кислот (например, фосфорная).

До стадии очистки подготовленный согласно п. 2.14 Методики эксперимента фольгированный диэлектрик имеет гидрофобную поверхность из-за присутствующих на нем загрязнений и окислов, поэтому сплошности водяной пленки на необработанных образцах не наблюдается (рисунок 3.59 а). После обработки фольгированного диэлектрика в зарубежной композиции Acidclean UC (объект сравнения) в течение 4 минут при температуре раствора 40 °С и постоянном перемешивании медная поверхность становится гидрофильной, что видно по сплошности пленки воды (рисунок 3.59 б).



а – до обработки; б – после обработки

Рисунок 3.59 – Смачиваемость поверхности до и после обработки
в растворе очистки Acidclean UC

Следует отметить, что сплошность водяной пленки (т.е. смачиваемость поверхности) после процесса очистки композицией Acidclean UC зависит от степени загрязнения исходной поверхности. При наличии на фольгированном диэлектрике сильных жировых загрязнений сплошность водяной пленки нарушается.

Было исследовано влияние природы и концентрации кислот на моющую способность раствора очистки.

В таблице 3.9 представлена зависимость смачиваемости поверхности от состава моющего раствора (продолжительность обработки 4 мин при температуре раствора 40 °C). Из представленных данных видно, что обработка фольгированного диэлектрика в растворах с различным сочетанием двух органических кислот (лимонной и метилсульфоновой) не привело к высокой смачиваемости медной поверхности (пленка воды сохранялась сплошной менее 20 секунд).

Таблица 3.9 – Зависимость смачиваемости поверхности от концентрации лимонной и метилсульфоновой кислот в растворе очистки (τ 4 мин, t 40 °C)

| | | Концентрация лимонной кислоты, г/л | | | | | | | | |
|--|----|------------------------------------|--------------|----|----|----|----|----|----|--|
| | | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | |
| Концентрация метилсульфоновой кислоты, г/л | 5 | | | | | | | | | |
| | 10 | | | | | | | | | |
| | 15 | | | | | | | | | |
| | 25 | | | | | | | | | |
| | | 5-15 секунд | 15-20 секунд | | | | | | | |

В таблице 3.10 представлена зависимость смачиваемости поверхности от различного соотношения концентраций винной и ортофосфорной кислот в моющем растворе. Сочетание органической (винной) и неорганической (ортодифосфорной) кислот в растворе очистки способствовало увеличению смачиваемости обработанной поверхности.

В качестве органических кислот были также опробованы щавелевая, лимонная, янтарная и яблочная кислоты. Наилучшие результаты были получены при использовании лимонной кислоты (таблица 3.11). Сочетание лимонной и ортофосфорной кислот в растворе очистки способствует увеличению смачиваемости обработанной поверхности и допускает изменения состава раствора в более широком интервале концентраций (в сравнении с винной).

Таблица 3.10 – Зависимость сплошности водяной пленки от концентрации винной и ортофосфорной кислот в растворе очистки (τ 4 мин, t 40 °C)

| | | Концентрация винной кислоты, г/л | | | | | | | |
|--|----|----------------------------------|--------------|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 |
| Концентрация ортодофосфорной к-ты, г/л | 5 | 5-15 секунд | 15-20 секунд | 20-25 секунд | 30 секунд |
| | 10 | 5-15 секунд | 15-20 секунд | 20-25 секунд | 30 секунд |
| | 15 | 5-15 секунд | 15-20 секунд | 20-25 секунд | 30 секунд |
| | 20 | 5-15 секунд | 15-20 секунд | 20-25 секунд | 30 секунд |
| | 25 | 5-15 секунд | 15-20 секунд | 20-25 секунд | 30 секунд |

| | | | |
|--------------|--------------|--------------|-----------|
| 5-15 секунд | 15-20 секунд | 20-25 секунд | 30 секунд |
| 15-20 секунд | 20-25 секунд | 30 секунд | 30 секунд |

Таблица 3.11 – Зависимость сплошности водяной пленки от концентрации лимонной и ортофосфорной кислот в растворе очистки (τ 4 мин, t 40 °C)

| | | Концентрация лимонной кислоты, г/л | | | | | | | | | |
|--|----|------------------------------------|--------------|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 |
| Концентрация ортодофосфорной к-ты, г/л | 5 | 5-15 секунд | 15-20 секунд | 20-25 секунд | 30 секунд |
| | 10 | 5-15 секунд | 15-20 секунд | 20-25 секунд | 30 секунд |
| | 15 | 5-15 секунд | 15-20 секунд | 20-25 секунд | 30 секунд |
| | 20 | 5-15 секунд | 15-20 секунд | 20-25 секунд | 30 секунд |
| | 25 | 5-15 секунд | 15-20 секунд | 20-25 секунд | 30 секунд |

| | | | |
|--------------|--------------|--------------|-----------|
| 5-15 секунд | 15-20 секунд | 20-25 секунд | 30 секунд |
| 15-20 секунд | 20-25 секунд | 30 секунд | 30 секунд |

Таким образом, раствор для очистки, обеспечивающий высокую смачиваемость обработанной поверхности, содержит (г/л): лимонную кислоту 30-35; ортофосфорную кислоту 5-10.

Для определения оптимальных параметров процесса очистки были исследованы зависимости смачиваемости обработанной поверхности от продолжительности процесса (рисунок 3.60) и температуры раствора (рисунок 3.61).

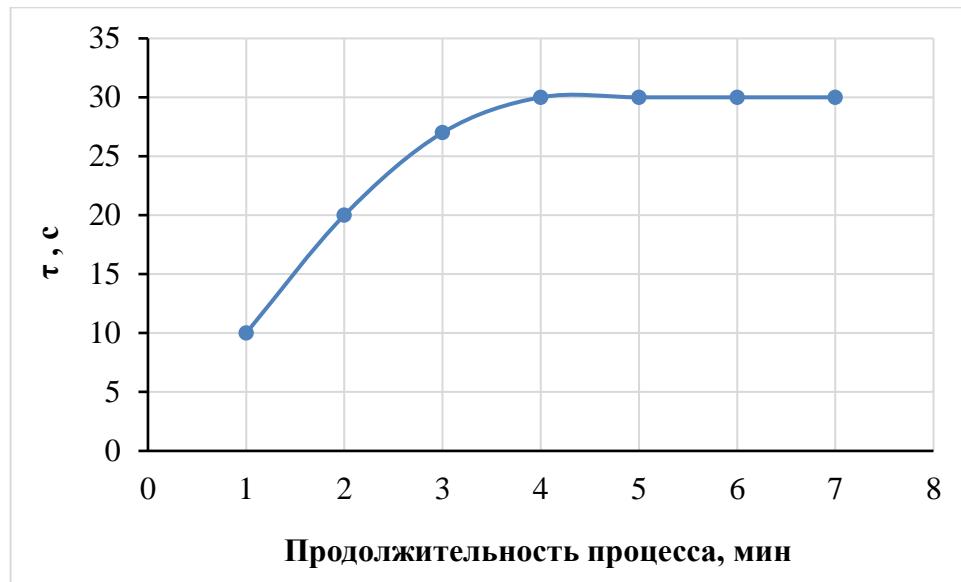


Рисунок 3.60 – Зависимость смачиваемости обработанной поверхности от продолжительности процесса (t 40 °C)

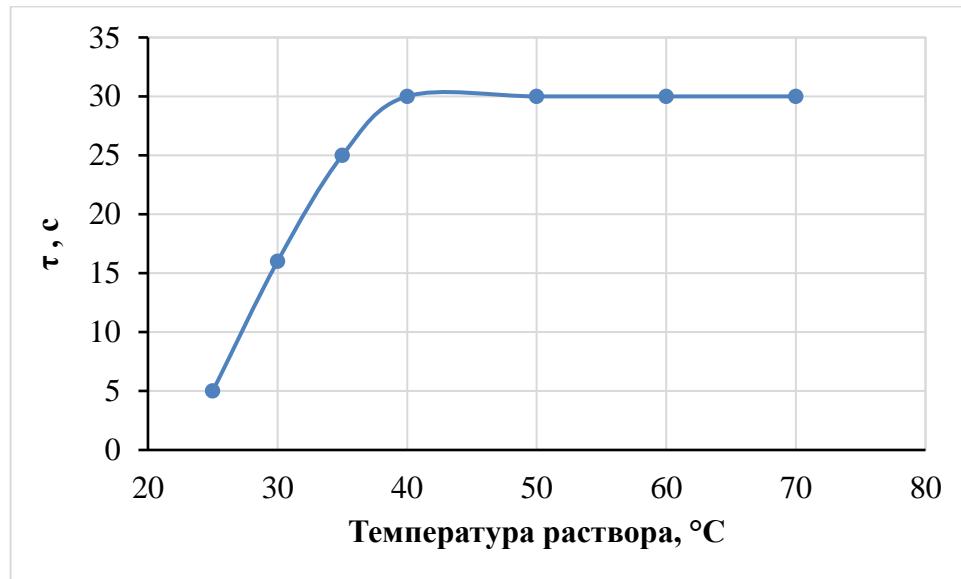


Рисунок 3.61 – Зависимость смачиваемости обработанной поверхности от температуры рабочего раствора (τ 4 мин)

Таким образом, оптимальными параметрами процесса очистки медной поверхности являются: продолжительность обработки – 4 минуты; температура раствора – 40 °C.

3.1.7 Удаление фоторезиста

Из литературных сведений известно, что для удаления фоторезиста с поверхности меди могут применяться растворы на основе щелочей (КОН или NaOH) и растворы на основе аминов. Вторые в своем составе могут содержать такие компоненты как: 2-аминоэтанол, триэтаноламин, диметилсульфоксид, триэтилентетрамин, этилендиамин, четвертичные аммонийные соединения и др.

Объектом сравнения являлась импортная композиция Resist Stripper (RR3), разработанная немецкой фирмой Atotech. Обработка фольгированного диэлектрика с экспонированным на его поверхности фоторезистом в зарубежном аналоге осуществляется при температуре раствора 55-60 °C, при этом экспонированный фоторезист удаляется с медной поверхности полностью в течение 40-50 секунд, разрушаясь на мелкие куски.

Исследовано влияние концентрации щелочи (NaOH) на продолжительность процесса удаления фоторезиста (рисунок 3.62). Установлено, что при содержании щелочи в диапазоне 30-150 г/л продолжительность процесса удаления фоторезиста составляет от 2,5 минут до 1,0 минуты по мере увеличения концентрации щелочи.

Увеличение содержания щелочи способствует снижению продолжительности процесса удаления фоторезиста, однако во всех растворах фоторезист удаляется одним или несколькими крупными кусками.

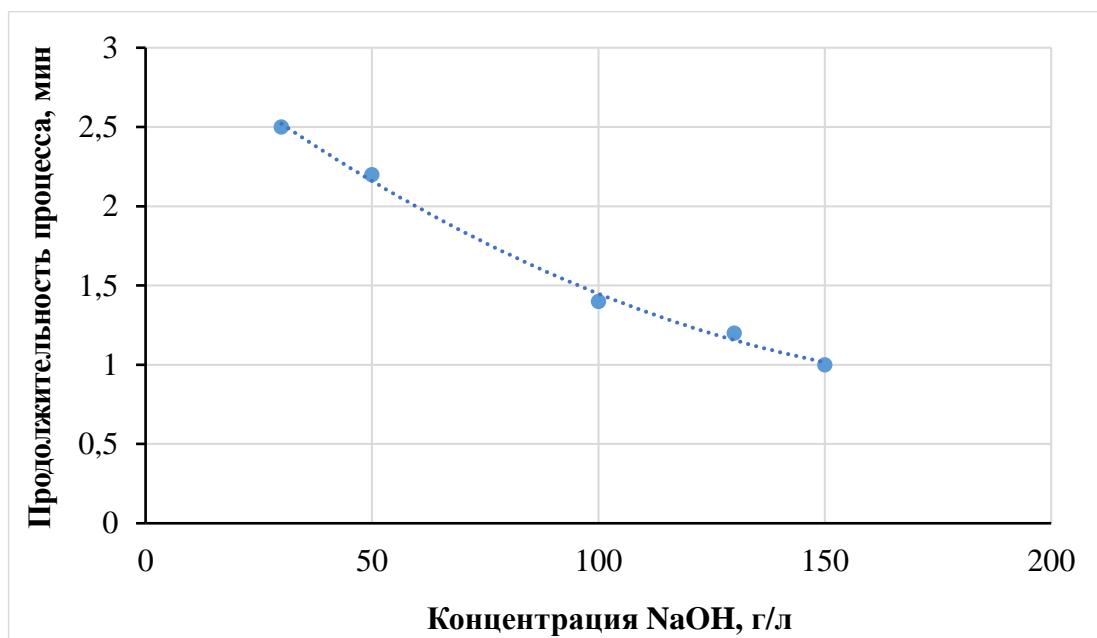


Рисунок 3.62 – Зависимость продолжительности процесса удаления СПФ от концентрации щелочи в растворе ($t = 55^{\circ}\text{C}$)

Поскольку удаление фоторезиста сплошной пленкой отрицательно влияет на работу оборудования, засоряя его, а в узких участках ТПР может возникать неполное удаление экспонированного фоторезиста, для дальнейших исследований, с учетом литературных сведений, были выбраны растворы на основе аминов (таблица 3.12).

Таблица 3.12 – Составы растворов для удаления фоторезиста на основе аминосоединений

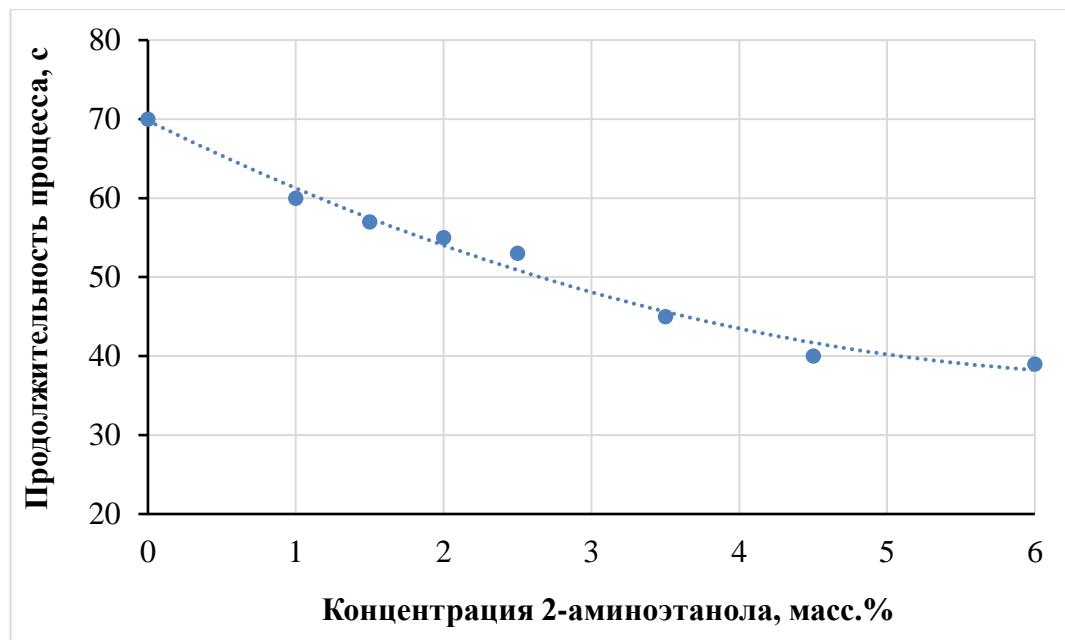
| Компонент | Концентрация, масс.% | | |
|---|----------------------|------------|------------|
| | Раствор №1 | Раствор №2 | Раствор №3 |
| 2-аминоэтанол | 16,00 | 2,50 | 0,00-6,00 |
| диметилсульфоксид | 10,00 | - | - |
| триэтилентетрамин | 4,00 | - | - |
| этилендиамин | - | 1,00 | 0,00-3,50 |
| аммиак | - | 0,25 | - |
| четвертичное аммонийное соединение (Φ_1) | - | - | 0,00-0,60 |

Установлено, что в растворе №1 продолжительность удаления экспонированного фоторезиста с медной поверхности составляет 55 секунд. Однако раствор является нестабильным вследствие его расслаивания.

Продолжительность удаления экспонированного фоторезиста в растворе №2 составляет 40 секунд, при этом фоторезист удаляется крупными фрагментами.

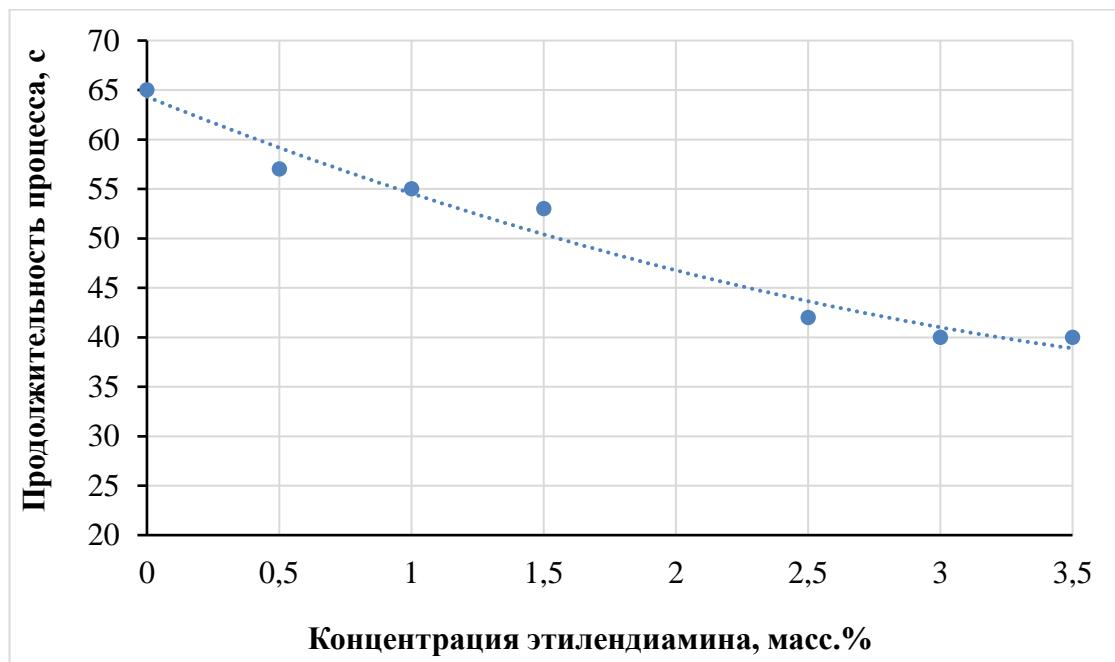
Наилучшие результаты были получены в растворе №3, содержащем четвертичное аммонийное соединение (Φ_1). Обработка образцов в данном растворе способствует удалению фоторезиста небольшими фрагментами, при этом раствор является стабильным как во время эксплуатации, так и при его хранении.

С целью определения оптимальных концентраций компонентов раствора были получены зависимости продолжительности удаления фоторезиста от содержания 2-аминоэтанола (рисунок 3.63), этилендиамина (рисунок 3.64) и Φ_1 (рисунок 3.65).



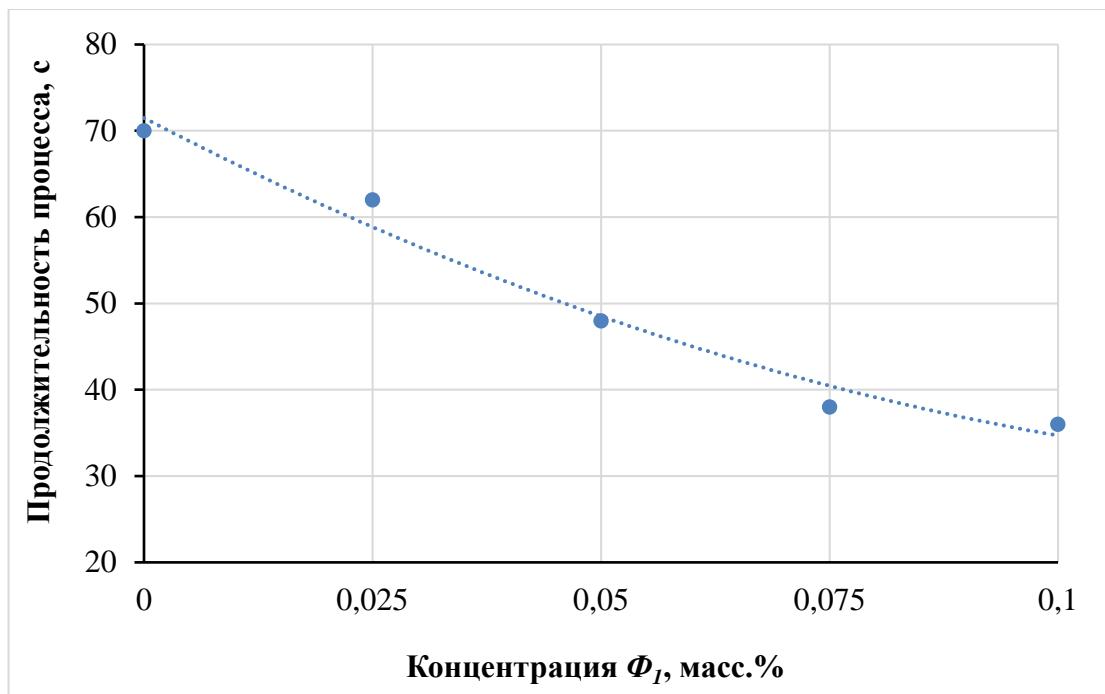
3 масс.% этилендиамина; 0,075 масс.% Φ_1 ($t = 55^\circ\text{C}$)

Рисунок 3.63 – Зависимость продолжительности процесса удаления фоторезиста от концентрации 2-аминоэтанола в растворе



4,5 масс.% 2-аминоэтанола; 0,075 масс.% Φ_1 ($t = 55^\circ\text{C}$)

Рисунок 3.64 – Зависимость продолжительности процесса удаления фоторезиста от концентрации этилендиамина в растворе



4,5 масс.% 2-аминоэтанола; 3 масс.% этилендиамина ($t = 55^\circ\text{C}$)

Рисунок 3.65 – Зависимость продолжительности процесса удаления фоторезиста от концентрации Φ_1 в растворе

На основании полученных зависимостей определены оптимальные концентрации компонентов раствора: 4,5 масс.% 2-аминоэтанола; 3,0 масс.% этилендиамина; 0,075 масс.% Φ_1 . Обработка в данном растворе способствует удалению фоторезиста с медной поверхности небольшими фрагментами в течение 40 секунд при температуре раствора 55-60 $^\circ\text{C}$.

Глава 4 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ К ПРЕССОВАНИЮ И НАНЕСЕНИЮ ФОТОРЕЗИСТА И ПАЯЛЬНОЙ МАСКИ

В рамках разработки технологических процессов подготовки поверхности меди с целью обеспечения адгезии внутренних слоев МПП, а также полимерных функциональных покрытий были, определены рабочие диапазоны концентраций разработанных композиций и режимных параметров для каждой из стадий подготовки поверхности меди перед прессованием и нанесением светочувствительных полимерных пленок.

В таблице 4.1 представлены диапазоны рабочих концентраций компонентов растворов для формирования адгезионного слоя на поверхности меди перед прессованием внутренних слоев МПП, а также нанесением сухого пленочного фоторезиста и паяльной маски. Оптимизацию составов растворов проводили по полученным значениям функциональных характеристик сформированного адгезионного слоя: параметрам шероховатости, относительной осыпаемости, адгезии с препрегом, коррозионной стойкости (подготовка поверхности меди к прессованию) и прочности сцепления с фоторезистом и паяльной маской (подготовка поверхности меди перед нанесением соответствующих материалов).

Таблица 4.1 – Диапазоны рабочих концентраций компонентов растворов

| Стадия | Компонент | Оптимальное значение | Рабочий интервал |
|--|-----------------|----------------------|------------------|
| Формирование адгезионного слоя на поверхности ТПР внутренних слоев перед прессованием | H_2SO_4 , г/л | 90 | 80-100 |
| | H_2O_2 , г/л | 15 | 13-16 |
| | БТА, г/л | 8 | 7,5-8,5 |
| | Cl^- , мг/л | 8 | 7-9 |
| | $BП$, г/л | 5 | 3-7 |
| Формирование адгезионного слоя на поверхности меди перед нанесением фоторезиста и паяльной маски | H_2SO_4 , г/л | 90 | 80-100 |
| | H_2O_2 , г/л | 16 | 15-17 |
| | A_1 , мг/л | 2,5 | 2-3 |
| | Cl^- , мг/л | 2 | 1-3 |
| | Cu^{2+} , г/л | - | 5-40 |

В установленных рабочих диапазонах концентраций компонентов раствора для подготовки поверхности ТПР внутренних слоев к прессованию (таблица 4.1) на поверхности меди формируется адгезионный слой, обладающий следующими значениями характеристик: параметры шероховатости Ra 0,5-0,6 мкм, Rz 2,5-3,0 мкм; относительная осыпаемость (v) 0,99-1,17; адгезия с препрегом ~0,8 Н/мм (метод отрыва полоски фольги по ГОСТ 26246.0-89); коррозионная стойкость (КС) 24-25 с. Оптимальные параметры процесса: τ 60-75 с; t 35-40 °C.

В установленных рабочих диапазонах концентраций компонентов раствора для подготовки поверхности меди перед нанесением фоторезиста и паяльной маски (таблица 4.1) на поверхности меди формируется адгезионный слой, обеспечивающий прочность сцепления с фоторезистом 6,9-7,3 МПа, с паяльной маской 10,5-11,0 МПа (метод нормального отрыва по ГОСТ 32299-2025). Оптимальные параметры процесса: τ 45-85 с; t 30-40 °C.

Определены функциональные характеристики адгезионного слоя, сформированного в растворах модификации, при выходе концентрации одного из основных компонентов раствора за пределы рабочего диапазона, при этом концентрация остальных компонентов раствора была оптимальной (таблицы 4.2 и 4.3).

Таблица 4.2 – Зависимость функциональных характеристик адгезионного слоя от концентрации компонентов раствора для подготовки поверхности ТПР внутренних слоев к прессованию

| Компонент | Концентрация, г/л | Функциональные характеристики | | | | |
|-----------|-------------------|-------------------------------|------------|------|-------|---------------|
| | | Ra , мкм | Rz , мкм | v | КС, с | Адгезия, Н/мм |
| H_2SO_4 | 60 | 0,35 | 1,82 | 0,87 | 17 | 0,55 |
| | 120 | 0,32 | 1,79 | 0,83 | 18 | 0,53 |
| H_2O_2 | 9,5 | 0,34 | 1,61 | 0,86 | 16 | 0,50 |
| | 17,5 | 0,30 | 1,54 | 0,30 | 26 | 0,51 |
| БТА | 5 | 0,40 | 1,82 | 2,14 | 15 | 0,42 |
| | 10 | 0,33 | 1,81 | 0,28 | 15 | 0,60 |
| Cl^- | 4 мг/л | 0,43 | 2,02 | 0,22 | 9 | 0,65 |
| | 20 мг/л | 0,32 | 1,96 | 1,28 | 10 | 0,57 |

Таблица 4.3 – Значения прочности сцепления фоторезиста и паяльной маски с поверхностью меди, обработанной в растворе микротравления с различной концентрацией компонентов

| Компонент | Концентрация, г/л | Прочность сцепления, МПа | |
|-------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|
| | | с фоторезистом | с паяльной маской |
| H_2SO_4 | 60 | 6,0 | 7,0 |
| | 120 | 6,0 | 7,1 |
| H_2O_2 | 8 | 6,0 | 7,0 |
| | 20 | 8,0 | 8,5 |
| A_1 | 0,5 мг/л | 5,0 | 6,5 |
| | 5,0 мг/л | 6,0 | 7,0 |
| Cl^- | 0,1 мг/л | 4,9 | 6,0 |
| | 4,5 мг/л | 8,0 | 9,0 |
| Cu^{2+} | 1 | 6,0 | 7,2 |
| | 50 | 4,5 | 6,7 |

На основании полученных результатов были рассчитаны составы концентратов для приготовления рабочих растворов, предложены 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 рисунках 4.1 и 4.2 представлены технологические схемы разработанных процессов обработки поверхности заготовок ПП.

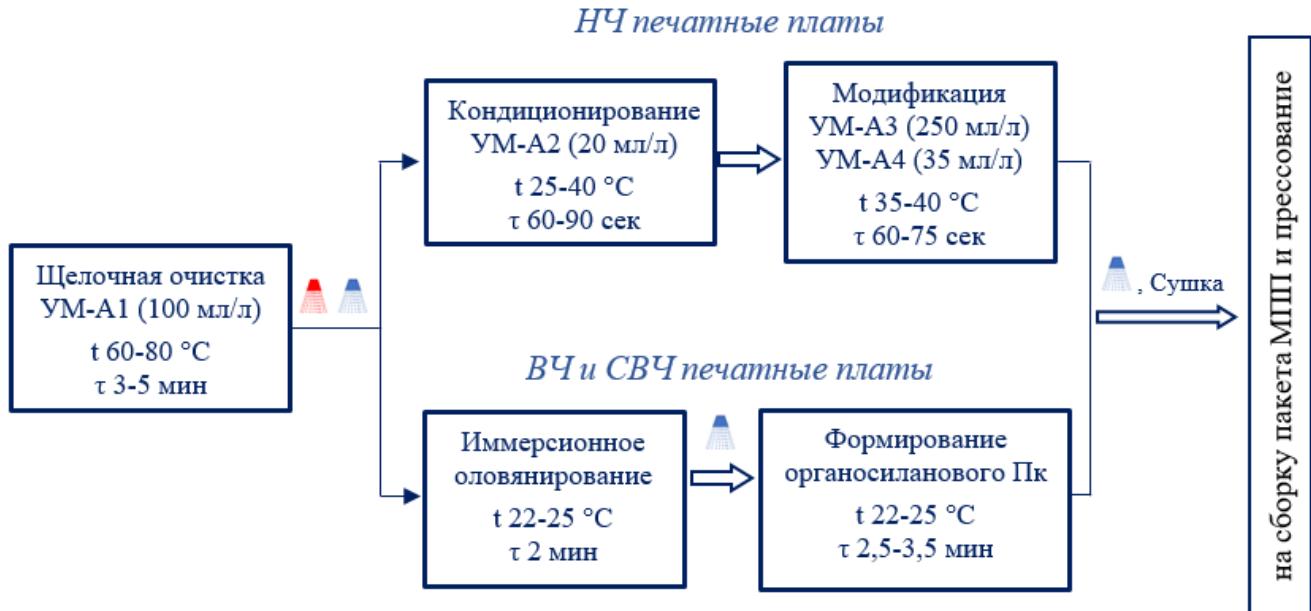


Рисунок 4.1 – Схема технологического процесса подготовки ТПР внутренних слоёв МПП к прессованию

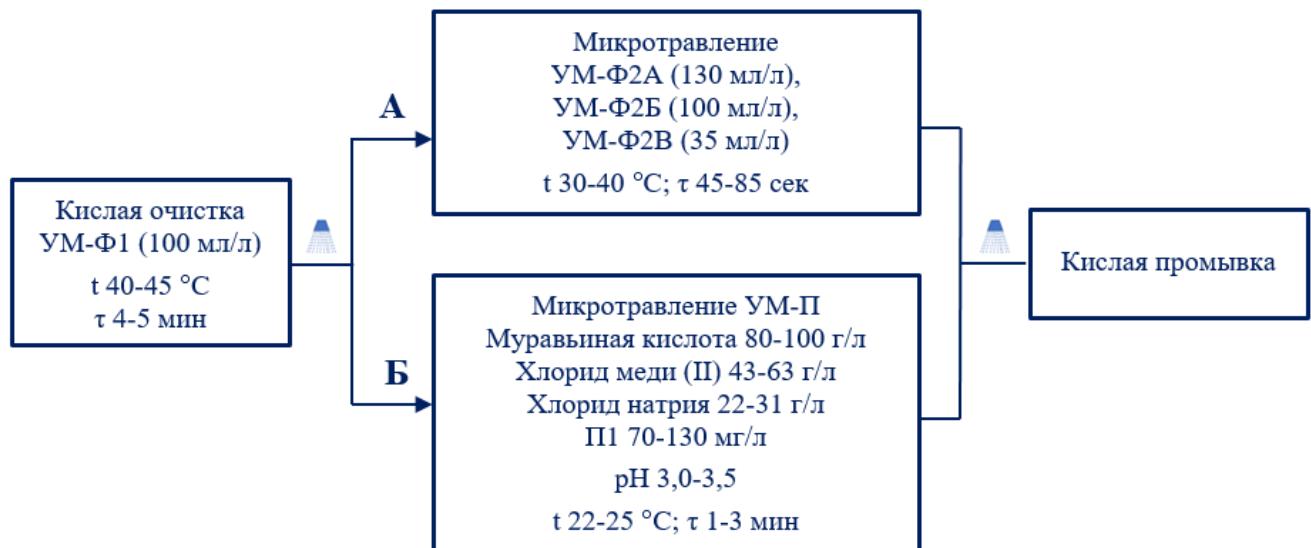


Рисунок 4.2 – Схема технологического процесса подготовки поверхности меди к нанесению фоторезиста и паяльной маски

4.1 Разработанная научно-техническая документация

Для контроля технологических процессов подготовки поверхности меди перед прессованием и нанесением фоторезиста и паяльной маски в условиях производства был разработан и утвержден комплект научно-технической документации:

1. Технологические инструкции (ТИ) на изготовление композиций УМ-А1, УМ-А2, УМ-А3, УМ-А4, УМ-Ф1, УМ-Ф2, УМ-Ф3 (Приложение А);
2. Технические условия (ТУ) на композиции УМ-А1, УМ-А2, УМ-А3, УМ-А4, УМ-Ф1, УМ-Ф2, УМ-Ф3 (Приложение Б).
3. Технологические инструкции на применение 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.

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

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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

| | | |
|--------|---|--------------------------------------|
| БТА | – | бензотриазол |
| ДПП | – | двухсторонняя печатная плата |
| ИК | – | ингибитор коррозии |
| МПП | – | многослойная печатная плата |
| ОПП | – | односторонняя печатная плата |
| ПАВ | – | поверхностно-активное вещество |
| ПМ | – | паяльная маска |
| ПП | – | печатная плата |
| ПЭМ | – | просвечивающий электронный микроскоп |
| СВЧ ПП | – | сверхвысокочастотные печатные платы |
| СПФ | – | сухой пленочный фоторезист |
| СЭМ | – | сканирующий электронный микроскоп |
| ТПР | – | токопроводящий рисунок |
| ФИП | – | фокусированный ионный пучок |
| ФР | – | фоторезист |

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брусницына Л.А., Степановских Е.И. Технология изготовления печатных плат: учеб. пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. 200 с.
2. Shamkhalichenar H., Bueche C. J., Choi J.-W. Printed Circuit Board (PCB) Technology for Electrochemical Sensors and Sensing Platforms // Biosensors. 2020, Vol.10, No. 11. P. 1-16. doi:10.3390/bios10110159.
3. Mittal K. L., Ahsan T. (Eds.). Adhesion in Microelectronics. Wiley. 2014. 348 p. doi:10.1002/9781118831373.
4. Смертина Т. Подготовка поверхности меди. Механическая или химическая? // Технология в электронной промышленности. 2005, №3. С. 26-31.
5. Sauter K., Bertling S. PCB Laminates (Including High Speed Requirements) // Lead-free Soldering Process Development and Reliability. 2020. P. 307-319. doi: 10.1002/9781119482093.ch9.
6. Терешкин В., Григорьева Л. Повышение адгезии слоев многослойных печатных плат путем модификации поверхности с органометаллическим покрытием // Технологии в электронной промышленности. 2011, №3. С. 36-39.
7. Nothdurft P., Riess G., Kern W. Copper/epoxy joints in printed circuit boards: Manufacturing and interfacial failure mechanisms // Materials. 2019, Vol. 12, No. 3. P. 1-18. doi:10.3390/ma12030550.
8. Zee A., Massey R. Use of non-etching adhesion promoters in advanced PCB applications // 3rd Electronics System Integration Technology Conference ESTC. 2010. P. 1-5.
9. Lin J., Hsu J. Copper Treatment Investigation on High Frequency PCB Electrical Characteristics // 2019 Joint International Symposium on Electromagnetic Compatibility, Sapporo and Asia-Pacific International Symposium on Electromagnetic Compatibility (EMC Sapporo/APEMC). 2019. P. 100-103. doi:10.23919/EMCTokyo.2019.8893666.
10. Smith P. J., Shin D. H. Inkjet-based micromanufacturing. John Wiley & Sons, 2012. 371 p.

11. Овчинников, В.А. Автоматизация проектирования и технология производства печатных плат: учебное пособие / В.А. Овчинников, А.Н. Васильев, В.В. Лебедев. 1-е изд. Тверь: ТГТУ. 2009. 234 с.
12. Lee H. F., Chan C. Y., Tang C. S. Embedding capacitors and resistors into printed circuit boards using a sequential lamination technique //Journal of materials processing technology. 2008, Vol. 207, No. 1-3. P. 72-88. doi:10.1016/j.jmatprot.2007.12.051.
13. Perdigones F., Quero J. M. Printed circuit boards: the layers' functions for electronic and biomedical engineering // Micromachines. 2022, Vol. 13, No. 3. P. 460. doi:10.3390/mi13030460.
14. Скотт Торnton. Выбор материалов печатных плат: для оптимизации приложений и применения // Технологии в электронной промышленности. 2022, № 4. С. 8-11.
15. Мылов Г. В. Печатные платы: выбор базовых материалов. М.: Горячая линия – Телеком, 2016. 172 с.
16. Медведев А. Технология производства печатных плат. Москва: Техносфера. 2005. 360 с.
17. IPC-4562. Metal Foil for Printed Board Applications. Northbrook, IL: IPC, 2000. 16 р.
18. Боброва Ю., Андроник М., Орлов В. Фотолитография и травление в технологиях высокоплотных печатных плат // Электроника: Наука, технология, бизнес. 2020, №. 4. С. 128-137. doi: 10.22184/1992-4178.2020.195.4.128.136.
19. Clyde F. Coombs. Printed circuits handbook. 6th Edition. USA: The McGraw-Hill Companies, 2008. 1633 р.
20. Кручинин Д. Ю. Фотолитографические технологии в производстве оптических деталей: учебное пособие / Д. Ю. Кручинин, Е. П. Фарафонова. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. 2014. 51 с.
21. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. 2-е изд., испр. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2009. 416 с.
22. Khandpur R.S. Printed Circuit Boards: Design, Fabrication, Assembly and Testing. Tata McGraw-Hill Education. 2006. P. 691.

23. Боброва Ю. Фотолитография в технологии изготовления плат силовых модулей специального назначения // Технологии в электронной промышленности. 2016, №2. С. 31-34.
24. Ткачук А.И., Терехов И.В., Гуревич Я.М., Григорьева К.Н.. Исследования влияния природы модифицирующих добавок на реологические и термомеханические характеристики фотополимерной композиции на основе эпоксивинилэфирной смолы // Авиационные материалы и технологии. 2019, №3 (56). С. 31-40. doi: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-31-40.
25. Родионов Ю.А. Базовые технологические операции фотолитографии и оборудование для их реализации: учеб.-метод. пособие. Минск: БГУИР, 2017. 72 с.
26. William Yung Ling Lim, Mariatti Jaafar, Ku Marsilla Ku Ishak, et al. Recent developments in advanced polymeric materials for solder mask application: Progress and challenges //Journal of Science: Advanced Materials and Devices. 2023, Vol. 8, No. 3. P. 18. doi:10.1016/j.jsamd.2023.100567.
27. Бегер Е. Паяльная маска: особенности проектирования и изготовления // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2009, №3. С. 94-98.
28. Zhou H., Song Y. Key materials in solder mask ink for printed circuit board // ChemistrySelect. 2024, Vol. 9, No, 1. P. 1-12. doi:10.1002/slct.202303459.
29. Петров Н. Защитная паяльная маска: с самого начала // Технологии в электронной промышленности. 2015, №4. С. 44-46.
30. Смертина Т. Технология нанесения и обработки жидких защитных паяльных масок // Технологии в электронной промышленности. 2005, №6. С. 41-47.
31. ГОСТ Р 53429-2009. Платы печатные. Основные параметры конструкции. М., 2012. 11 с. (Стандартинформ).
32. Галецкий Ф. Производство печатных плат. Современные технологии // Электроника: Наука, технология, бизнес. 1998, №. 2. С. 43-46.
33. Лейтес И. Травление проводящего рисунка современных многослойных печатных плат // Технологии в электронной промышленности. 2014 № 7. С. 49-52.
34. Технология производства печатных плат в картинках. Многослойные печатные платы: сквозная металлизация [Электронный ресурс] // ООО

- «Резонит»: [сайт]. [2025]. URL: <https://www.rezonit.ru/directory/baza-znaniy/tekhnologiya-izgotovleniya-pechatnykh-plat-v-kartinkakh/mnogosloynye-pechatnye-platy-skvoznaya-metallizatsiya/> (дата обращения: 25.02.2025).
35. Лейтес И. Технологический прорыв в технике экспонирования при производстве печатных плат. Прямое экспонирование составным светодиодным источником излучения // Технологии в электронной промышленности. 2015, № 8. С. 44-46.
36. ОСТ 107.460092.028-96 Платы печатные. Технические требования к технологии изготовления. М., 1997. 94 с.
37. Chu Ch.-Y., Hsu T.-J., Chiang T.-H., Wang Y.-M. et al. Development of New Photoresist Stripping Agent // 9th International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology Conference. 2014. P. 408-410. doi: 10.1109/IMPACT.2014.7048392.
38. Petit J., Moore J. Eliminating Solvents in Resist Removal Processes Using Low-Cost Detergents // 21st Annual IEEE/SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference (ASMC). 2010. P. 301-306. doi:10.1109/asmc.2010.5551473.
39. Фавини К., Короткова Н. Фоторезисты фирмы ELGA EUROPE. Выбор, применение // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2008, №6 (88). С. 48-53.
40. Photoresist removal: pat. US 2016/0152926 A1. United States; заявл. 08.02.2016; опубл. 02.06.2016. 7 p.
41. Photoresist removal: pat. US8236485B2. United States; заявл. 14.03.2003; опубл. 07.08.2012. 7 p.
42. Photoresist cleaning agent composition: pat. CN112558434A. China; заявл. 22.12.2020; опубл. 26.03.2021. 17 p.
43. Photoresist stripping composition and process for stripping resist: pat. US 2003/0152874 A1. United States; заявл. 10.12.2002; опубл. 14.08.2003. 7 p.
44. Photoresist and post etch residue cleaning solution: pat. US8987181B2. United States; заявл. 15.10.2012; опубл. 09.05.2013. 13 p.
45. Stripper composition for removing photoresist and stripping method of photoresist using the same: pat. US 2023/0091893A1. United States; заявл. 17.09.2021; опубл. 23.03.2023. 15 p.

46. Photoresist removing composition and method for using the same: pat. TWI809992B. Taiwan; заявл. 25.07.2022; опубл. 21.07.2023. 21 р.
47. Кучеряый А. И. Прототипное производство печатных плат. Подход от компании «Резонит» // Электроника: наука, технология, бизнес. 2004, № 6. С. 78–81.
48. Крылов В.П. Технологии и подготовка производства печатных плат: учеб. пособие. Владимир : Изд-во Владим. гос. ун-та, 2006. 64 с.
49. Пирогова Е.В. Проектирование и технология печатных плат: учебник. М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2005. 560 с.
50. Тупик В.А. Технология и организация производства радиоэлектронной аппаратуры. СПб: СПб ГЭТУ "ЛЭТИ", 2004. 144 с.
51. Медведев А., Сержантов А. Начальный курс производства электроники. Часть третья. Многослойные печатные платы // Технологии в электронной промышленности. 2015, № 3. С. 40-46.
52. Лейтес И. Адгезионная подготовка поверхности в технологии печатных плат // Технологии в электронной промышленности. 2015, №1. С. 26-29.
53. Терешкин В., Григорьева Л., Фантгоф Ж., Подготовка поверхности и отверстий при производстве печатных плат // Технологии в электронной промышленности. 2006, №. 1. С. 40-43.
54. Oommen Tharakan Kuttiyil Thomas, Padma Padmanabhan Gopalan. Electronics Production Defects and Analysis. Springer, 2022. 140 p.
55. Баканов С. Н., Бrostилов С. А., Бrostилова Т. Ю., Баннов В. Я., Тихонов Р. А. Нанесение защитной паяльной маски на печатные платы // Инжиниринг и технологии. 2022, Т. 7(2). С. 1–4. doi:10.21685/2587-7704-2022-7-2-1.
56. Однодворцев М. Выбор оборудования для фотохимических процессов изготовления печатных плат // Компоненты и технологии. 2008, № 3. С. 177-184.
57. Малахов А.И., Тютина К.М., Цупак Т.Е. Коррозия и основы гальваностегии: учебник для техникумов. М.: Химия, 1987. 208 с.
58. Солнцев С.С. Защитные покрытия металлов при нагреве: справочное пособие. изд.2-е, доп. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. 248 с.

59. Лататуев В.И., Ганай Г.Н., Денисов А.Д. Металлические покрытия химическим способом. Барнаул : Алт. кн. изд-во, 1968. 208 с.
60. Окулов И.Б., Шубин Б.М. Гальванические покрытия. М., Свердловск: Машгиз, 1962. 176 с.
61. Ажогин Ф. Ф., Беленький М. А., Галль И. Е. и др. Гальванотехника: справочник. М.: Металлургия, 1987. 736 с.
62. ГОСТ 23661-79 Платы печатные многослойные. Требования к типовому технологическому процессу прессования. М., 1992. 15 с. (Госстандарт России)
63. ГОСТ 10730-82 Вещества текстильно-вспомогательные. Препарат ОС-20. Технические условия. М., 1997. 15 с. (ИПК Издательство стандартов)
64. ГОСТ 23770-79 Платы печатные. Типовые технологические процессы химической и гальванической металлизации. М., 1988. 42 с. (Издательство стандартов)
65. Люлина В., Медведев А., Мылов Г., Набатов Ю. и др. Производство гибких и гибко-жестких плат. Производство гибких плат без металлизированных отверстий // Технологии в электронной промышленности. 2008, № 3. С. 6-11.
66. Шкундина С. Новые процессы и материалы в производстве печатных плат // Технологии в электронной промышленности. 2009, № 4. С. 16-20.
67. Щукин Е. Д. Коллоидная химия: учебник для университетов и химико-технолог. вузов. М.: Высш. школа. 2007. 444 с.
68. Уразаев В. Гидрофильность и гидрофобность // Технологии в электронной промышленности. 2006. № 3. С. 33–36.
69. Китмайер Д. Э. Поверхностно-активные вещества в моющих средствах на водной основе // Мир гальваники. 2007, №. 4. С. 16.
70. Белов Д. В., Беляев С. Н. Механизм моющего действия в химии поверхностных явлений // Орбиталь. 2019, №. 1 (4). С. 5-29.
71. Acid cleaner media and its production: pat. CN 1778881A. China. заявл. 25.11.2004; опубл. 31.05.2006. 4 р.
72. A kind of cleaning agent and cleaning for PCB dry film developing troughs: pat. CN108373950A. China. заявл. 26.10.2017; опубл. 07.08.2018. 6 р.

73. Cleaning solution containing a mixture of polyoxyalkylene nonionic surfactants for cleaning metal surfaces: pat. JP2020525624A. Japan. заявл. 04.07.2018; опубл. 27.08.2020. 42 p.
74. Cleaning solution for cleaning metal surfaces: pat. US11473036B2. United States of America. заявл. 04.07.2018; опубл. 18.10.2022. 20 p.
75. Copper surface cleaning agent and use method thereof: pat. CN112981422A. China. заявл. 08.02.2021; опубл. 18.06.2021. 6 p.
76. Denkov N. D., Marinova K. G., Tcholakova S. S. Mechanistic understanding of the modes of action of foam control agents // Advances in colloid and interface science. 2014, Vol. 206. P. 57-67.
77. ГОСТ Р 53432-2009. Платы печатные. Общие технические требования к производству. М., 2010. 19 с. (Стандартинформ)
78. Lebbai M., Kim J.K., Sze W.K. et al. Optimization of black oxide coating thickness as an adhesion promoter for copper substrate in plastic integrated-circuit packages // Journal of electronic materials. 2003, Vol. 32. P. 558-563.
79. Технологии производства печатных плат и поверхностного монтажа. Сравнительный анализ адгезионных слоев [Электронный ресурс] // ООО «РТС Инжиниринг»: [сайт]. [2025]. URL: http://www.rts-engineering.ru/TechPro/tpPP/tpPP_19.shtml (дата обращения: 25.02.2025).
80. Lee H. Y., Yu J. Effects of oxidation treatments on the fracture toughness of leadframe/epoxy interfaces // Materials Science and Engineering: A. 2000, Vol. 277, No. 1-2. P. 154-160.
81. Yun H. K., Cho K., An J. H., Park C. E. Adhesion improvement of copper/epoxy joints // Journal of Materials Science. 1992, 27(21). P. 5811–5817. doi:10.1007/bf01119743.
82. He H., Chen J., Zhang S. Fabrication and surface treatment of fine copper lines for HDI printed circuit board with modified full-additive method // Circuit World. 2017, 43(3). P. 131-138. doi: 10.1108/CW-02-2017-0004.
83. ГОСТ 23752-79. Платы печатные. Общие технические условия. М., 1991. 35 с.

84. Graham S., Hanson A., Hattam M., Jennison L. et al. The Pink Ring Condition in Multilayer PCBs // Circuit World. 1990, Vol. 16(4), P. 4–12. doi:10.1108/eb046092.
85. Lin W., Lin D., Hsu K. et al. The use of modified oxide process for lead-free application // 2007 International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology. 2007. P. 234-237.
86. Смертина Т. Химические процессы в производстве печатных плат: старые проблемы и новые решения Alfachimici // Технологии в электронной промышленности. 2005. №1. С. 25.
87. Methods of treating metal surfaces and devices formed thereby: pat. US9763336B2. United States; заявл. 06.07.2010; опубл. 12.09.2017. 36 p.
88. BondFilm Solution: технологический паспорт (TDS) // Atotech Deutschland GmbH. 2013. 17 c.
89. Solution and process to pretreat copper surfaces: pat. US6562149B1. United States of America; заявл. 25.01.1999; опубл. 13.05.2003. 7 p.
90. Process for the preliminary treatment of copper surfaces: pat. US6723385B1. United States of America; заявл. 25.01.1999; опубл. 20.04.2004. 7 p.
91. Solution and process for the pre-treatment of copper surfaces using an N-alkoxylated adhesion-promoting compound: pat. EP2453041B1. European Patent Office. заявл. 10.11.2010; опубл. 12.02.2014. 25 p.
92. Solution and process for the pre-treatment of copper surfaces using an N-alkoxylated adhesion-promoting compound: pat. US10219391B2. United States of America. заявл. 05.10.2016; опубл. 26.02.2019. 13 p.
93. Wang C., Xiang L., Chen Y., Wang S., et al. Study on brown oxidation process with imidazole group, mercapto group and heterocyclic compounds in printed circuit board industry // Journal of Adhesion Science and Technology. 2015, 29(12), P. 1178–1189. doi:10.1080/01694243.2015.1016596.
94. Xue G., Wu P., Dai Q., Cheng R. The coupling mechanism of benzotriazole pre-treated copper metal and epoxy resin // Angewandte Makromolekulare Chemie. 1991, 188(1). P. 51–61. doi:10.1002/apmc.1991.051880105.

95. Desmond T., Ru-hong S. Anodic Polarization Behavior of Copper in Aqueous Chloride/Benzotriazole Solutions // Journal of The Electrochemical Society. 1991, 138(11). P. 3235-3244. doi:10.1149/1.2085397.
96. Kokalj A. Ab initio modeling of the bonding of benzotriazole corrosion inhibitor to reduced and oxidized copper surfaces // Faraday Discussions. 2015, Vol. 180. P. 415-438.
97. Forsén O., Aromaa J., Kukkonen J.-J. Formation of Reaction Product Layers on Copper Alloys in Chloride Solutions // Materials Science Forum. 1998, Vol. 289-292. P. 413-428.
98. Modestov A.D., Zhou G.-D., Wu Y.-P., Notoya T. et al. A study of the electrochemical formation of Cu(I)-BTA films on copper electrodes and the mechanism of copper corrosion inhibition in aqueous chloride/benzotriazole solutions // Corrosion Science. 1994, Vol. 36, No. 11, P. 1931-1946. doi:10.1016/0010-938x(94)90028-0.
99. Process for promoting adhesion between an inorganic substrate and an organic polymer: pat. US6372027B1. United States; заявл. 31.05.00; опубл. 16.04.02. 11 p.
100. Luo L., Zhang S., Qiang Y. et al. Improving interfacial adhesion between copper foil and resin using amino acid in printed circuit board industry // Journal of Adhesion Science and Technology. 2018, Vol. 32, No. 13. P. 1452-1470.
101. Kumashiro S., Massey R., Huelsmann T., Sparing C. Permanent Non-Etching Adhesion Promotion System for Solder Mask Applications // 2008 3rd International Microsystems, Packaging, Assembly & Circuits Technology Conference. 2008. P. 311-313.
102. Thomas T., Wood N., Koenigsmann T., Huelsmann T. et al. Advanced adhesion enhancement system for high frequency PCB manufacturing // 15th International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology Conference (IMPACT), 2020. P. 150-156. doi:10.1109/impact50485.2020.9268.
103. Process for improving adhesion of polymeric materials to metal surfaces: pat. US8512504B2. United States. заявл. 06.05.09.; опубл. 20.08.13. 14 p.
104. Григорьева А., Мусихин Ю., Осокина П. Подготовка поверхности прецизионных печатных плат перед нанесением сухого плёночного фоторезиста // Технологии в электронной промышленности. 2021, № 2. С. 20-21.

105. Insulation resin film, substrate with thin metal layer and printed circuit board including insulation resin film, and method for fabricating circuit board including insulation resin film: pat. WO2014109593A1. WIPO (PCT). заявл. 10.01.14.; опубл. 17.07.14. 24 p.
106. Boscornea A., Dobre T., Pârvulescu O. C. et al. Kinetics of copper etching with ammonium persulfate // Bulletin of Romanian Chemical Engineering Society. 2018, Vol. 5, No. 1. P. 83-91.
107. Micro-etchant for printed circuit board: pat. CN102296293B. China. заявл. 24.06.11; опубл. 27.01.15. 4 p.
108. Potassium monopersulfate solutions: pat. US8123970B2. United States. заявл. 28.02.12.; опубл. 28.02.12. 8 p.
109. Micro-etching agent for printed circuit board (PCB): pat. CN102260871A. China. заявл. 24.06.11; опубл. 30.11.11. 5 p.
110. Speed-reducing additive for sulfuric acid-persulfate system microetching agent: pat. CN113201737A. China. заявл. 29.04.21; опубл. 03.08.21. 9 p.
111. Etching solution for copper or copper alloy: pat. EP0696651A1. European Patent Office. заявл. 04.08.1995; опубл. 14.02.1996. 7 p.
112. Капица М. Подготовка поверхностей в производстве печатных плат // Технологии в электронной промышленности. 2005, №4. С. 18-21.
113. A kind of etching solution and application thereof: pat. CN104233302B. China. заявл. 15.09.14.; опубл. 14.09.16. 8 p.
114. Micro-etching solution for copper surface treatment, application of micro-etching solution in PCB (printed circuit board) manufacturing process and PCB production flow: pat. CN114025489A. China. заявл. 27.10.21; опубл. 08.02.22. 12 p.
115. Novel copper surface roughness corrosion stabilizer and preparation method thereof: pat. CN112064026A. China. заявл. 03.08.20.; опубл. 11.12.20. 6 p.
116. Micro-etching composition for copper or copper alloy, micro-etching method, and method for manufacturing printed circuit board: pat. US6746621B2. United States of America. заявл. 26.07.01; опубл. 08.06.04. 6 p.

117. Micro-etching solution for copper or copper alloy surface and treatment method thereof: pat. CN111349937B. China. заявл. 20.03.20; опубл. 22.03.22. 9 p.
118. Surface treatment agent for copper and copper alloy surfaces: pat. EP3159432B1. European Patent Office. заявл. 23.10.15; опубл. 05.08.20. 18 p.
119. Кавагути М., Блутштейн С., Ахмедьянов Р. Передовые решения при подготовке поверхности слоёв МПП – технологии компаний МЕС // Технологии в электронной промышленности. 2015, № 4. С. 40-43.
120. Microetching agent for copper, copper surface roughening method and wiring board production method: pat. EP3680363B1. European Patent Office. заявл. 22.12.21; опубл. 22.12.21. 18 p.
121. Organic acid type coarsening micro-etching liquid and preparation method thereof: pat. CN114959706A. China. заявл. 27.07.22.; опубл. 30.08.22. 16 p.
122. Microetching agent for copper, replenishment solution thereof, and method for producing wiring board: pat. EP2878705B1. European Patent Office. заявл. 04.03.13.; опубл. 14.06.17. 12 p.
123. Composition and method for improved adhesion of polymeric materials to copper alloy surfaces: pat. US8192636B2. United States. заявл. 05.06.12.; опубл. 05.06.12. 10 p.
124. Composition and method for micro etching of copper and copper alloys: pat. US8758634B2. United States. заявл. 24.06.14.; опубл. 24.06.14. 6 p.
125. Zee A., Massey R. Advantage of non-etching adhesion promoter on high frequency signal loss // 2010 5th International Microsystems Packaging Assembly and Circuits Technology Conference. 2010. P. 1-4.
126. Kutz M. Applied Plastics Engineering Handbook: Processing and Materials. Elsevier Inc. 2011. 661 p.
127. Wang C., Wen N., Zhou G., Wang S. et al. Incorporation of Tin on Copper Clad Laminate to Increase the Interface Adhesion for Signal Loss Reduction of High-frequency PCB Lamination // Applied Surface Science. 2017. P. 17-38. doi:10.1016/j.apsusc.2017.05.061.
128. BondFilm Cleaner ALK: технологический паспорт (TDS) // Atotech Deutschland GmbH. 2009. 7 c.

129. Acidclean UC: технологическая инструкция // Atotech Deutschland GmbH. 2004. 6 с.
130. BondFilm Activator: технологический паспорт (TDS) // Atotech Deutschland GmbH. 2015. 7 с.
131. CupraEtch UA Solution: технологическая инструкция // Atotech Deutschland GmbH. 2007. 11 с.
132. Митько Д.В., Бардина О.И., Солопчук М.С., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Аснис Н.А. Подготовка поверхности диэлектрика к химической металлизации в производстве печатных плат // Успехи в химии и химической технологии. ТОМ XXXV. 2021. № 8. С. 117–119.
133. Shirley D.A. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold // Phys. Rev. B, 1972, No. 5. P. 4709-4713. doi:10.1103/PhysRevB.5.4709.
134. Scotfield H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV // J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. 1976, No. 8, P. 129-137. doi:10.1016/0368-2048(76)80015-1.
135. ГОСТ 9.302-88 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. М., 1990. 40 с. (ИПК Издательство стандартов)
136. Герасимова Л.П., Гук Ю.П. Контроль качества конструкционных материалов. Москва ; Вологда : Инфра-Инженерия, 2023. 848 с.
137. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Смирнов К.Н. Методы контроля и испытания электрохимических и конверсионных покрытий: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2019. 268 с.
138. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Бардина О.И., Желудкова Е.А. и др. Методы испытания покрытий. Лабораторный практикум: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2024. 136 с.
139. ГОСТ 26246.0-89 Материалы электроизоляционные фольгированные для печатных плат. Методы испытаний. М., 2003. 23 с. (ИПК Издательство стандартов).

140. Resist Stripper RR-3: технологическая инструкция // Atotech Deutschland GmbH. 2000. 6 с.
141. Zhang Yo.C., Tang J.Yu. A green hydrothermal route to nanocrystalline CuCl // Materials Letters. 2007. Vol. 61. P. 3708-3710. doi:10.1016/j.matlet.2006.12.041.
142. Generalov A.V., Vinogradov A.S. Electronic Structure of Copper Halides CuI and CuCl: A Comparative X-Ray Photoelectron and Absorption Spectroscopy Study // Physics of the Solid State. 2013. Vol. 55. No. 6. P. 1136-1147. doi: 10.1134/S1063783413060115.
143. Lee Y.-H., Hong M.-S., Ko S.-J., Kim J.-G. Effect of Benzotriazole on the Localized Corrosion of Copper Covered with Carbonaceous Residue // Materials. 2021. Vol. 14. No. 2722. P. 1-15. doi:10.3390/ma14112722.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Приложение А.1 Технологическая инструкция на изготовление композиции УМ-А1

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования
 «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

ОКПД2 20.59.56

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор
 РХТУ им. Д.И. Менделеева

Е.В. Хайдуков

«17» 10 2025 г.

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ
 ПО ИЗГОТОВЛЕНИЮ КОМПОЗИЦИИ УМ-А1**

РДФЕ. 20.59.56-237--2025ТИ

Дата введения «17» октября 2025 г.

Руководитель проекта,

Т.А. Ваграмян

«17» 10 2025

| Инв.№ подл. | Подп. и дата | Взамен инв.№ | Инв.№ дубл. | Подп. и дата |
|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|
| | | | | |

Москва 2025

Приложение А.2 Технологическая инструкция на изготовление композиции УМ-А2

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
 образования
 Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
 (РХТУ имени Д.И. Менделеева)

Инв. № 26.30-036/Д075-03-2022-217/5/2022

УТВЕРЖДАЮ
 директор по науке, д.х.н.
 А.А. Щербина
 2022 г.



**ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ
 НА ИЗГОТОВЛЕНИЕ КОМПОЗИЦИИ УМ-А2**

ТИ 26.30-036/Д075-03-2022-217/5/2022

Дата введения с «15» декабря 2022 г.

Разработано
 РХТУ
 им. Д.И. Менделеева

| Инв.№ подл. | Подп. и дата | Взамен инв.№ | Инв.№ дубл. | Подп. и дата |
|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|
| 26.30-036 | 15.12.22 | | | |

Москва 2022

Приложение А.3 Технологическая инструкция на изготовление композиции УМ-А3

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

ОКПД2 20.59.56

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Е.В. Хайдуков

« 17 » 10 2025 г.



**ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ
ПО ИЗГОТОВЛЕНИЮ КОМПОЗИЦИИ УМ-А3**

РДФЕ. 20.59.56-238--2025ТИ

Дата введения «17» октября 2025 г.

| Инв.№ подл. | Подл. и дата | Взамен инв.№ | Инв.№ дубл. | Подп. и дата |
|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|
| | | | | |

Руководитель проекта,

Т.А. Ваграмян
« 17 » 10 2025

Москва 2025

Приложение А.4 Технологическая инструкция на изготовление композиции УМ-А4

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

ОКПД2 20.59.56

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Е.В. Хайдуков

«17» 10 2025 г.



**ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ
ПО ИЗГОТОВЛЕНИЮ КОМПОЗИЦИИ УМ-А4**

РДФЕ. 20.59.56-239--2025ТИ

Дата введения «17» октября 2025 г.

Руководитель проекта,

Т.А. Ваграмян

«17» 10 2025

| Инв.№ подл. | Подп. и дата | Взамен инв.№ | Инв.№ дубл. | Подп. и дата |
|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|
| | | | | |

Москва 2025

Приложение А.5 Технологическая инструкция на изготовление композиции УМ-Ф1

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
(РХТУ имени Д.И. Менделеева)

Инв.№ 26.30-033/Д075-03-2022-217/5/2022



УТВЕРЖДАЮ
проректор по науке, д.х.н.
А.А. Щербина
2022 г.

| Инв.№ подл. | Подп. и дата | Взамен инв.№ | Инв.№ дубл. | Подп. и дата |
|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|
| 26.30-033 | 15.12.22 | | | |

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ
НА ИЗГОТОВЛЕНИЕ КОМПОЗИЦИИ УМ-Ф1**

ТИ 26.30-033/Д075-03-2022-217/5/2022

Дата введения с «15» декабря 2022 г.

Разработано
РХТУ
им. Д.И. Менделеева

Москва 2022

Приложение А.6 Технологическая инструкция на изготовление композиции УМ-Ф2

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
 образования
 Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
 (РХТУ имени Д.И. Менделеева)

Инв.№ 26.30-034/Д075-03-2022-217/5/2022

УТВЕРЖДАЮ
 профессор по науке, д.х.н.
 А.А. Щербина
 28 » 12 2022 г.



**ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ
 НА ИЗГОТОВЛЕНИЕ КОМПОЗИЦИИ УМ-Ф2**

ТИ 26.30-034/Д075-03-2022-217/5/2022

Дата введения с «15» декабря 2022 г.

Разработано
 РХТУ
 им. Д.И. Менделеева

| Инв.№ подл. | Подп. и дата | Взамен инв.№ | Инв.№ дубл. | Подп. и дата |
|-------------|----------------------------|--------------|-------------|--------------|
| 26.30-034 | <i>Щербина</i> 15.12.22 | | | |

Москва 2022

Приложение А.7 Технологическая инструкция на изготовление композиции УМ-Ф3

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
 образования
 Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
 (РХТУ имени Д.И. Менделеева)

Инв. № 26.30-035/Д075-03-2022-217/5/2022



УТВЕРЖДАЮ
 проректор по науке, д.х.н.
 А.А. Щербина
 2022 г.

| Инв.№ подл. | Подп. и дата | Взамен инв.№ | Инв.№ дубл. | Подп. и дата |
|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|
| 26.30 - 035 | 26.12.22 | | | |

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ
 НА ИЗГОТОВЛЕНИЕ КОМПОЗИЦИИ УМ-Ф3**

ТИ 26.30-035/Д075-03-2022-217/5/2022

Дата введения с «15» декабря 2022 г.

Разработано
 РХТУ
 им. Д.И. Менделеева

Москва 2022

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Приложение Б.1 Технические условия на композицию УМ-А1

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования
 Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

КОД ОКПД2-20.59.56



УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор
 РХТУ им. Д.И. Менделеева

Е.В. Хайдуков

«06» октября 2025 г.

КОМПОЗИЦИЯ УМ-А1

Технические условия
 ТУ 20.59.56-079-02066492-2025

(Введены впервые)

Дата введения «06» октября 2025

СОГЛАСОВАНО

Заведующий кафедрой ИМиЗК

Т.А. Ваграмян

«06» октября 2025 г.

Руководитель разработки

Н.С. Григорян

«06» октября 2025 г.

Москва 2025

Приложение Б.2 Технические условия на композицию УМ-А2

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
 Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
 (РХТУ имени Д.И. Менделеева)

КОД ОКПД2-20.59.56



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке
 РХТУ им. Д.И. Менделеева
 А.А. Щербина

«28» декабря 2022 г.

КОМПОЗИЦИЯ УМ-А2

Технические условия

ТУ 20.59.56-022-02066492-2022

(Введены впервые)

Дата введения «15» декабря 2022

Главный научный сотрудник
 кафедры ИМиЗК, руководитель работ

 Т.А. Ваграмян

«28» декабря 2022 г.

Руководитель разработки

 О.И. Бардина

«28» декабря 2022 г.

Москва 2022

Приложение Б.3 Технические условия на композицию УМ-А3

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования
 Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

КОД ОКПД2-20.59.56



УТВЕРЖДАЮ
 Первый проректор
 РХТУ им. Д.И. Менделеева

Е.В. Хайдуков

«06» октября 2025 г.

КОМПОЗИЦИЯ УМ-А1

Технические условия
 ТУ 20.59.56-079-02066492-2025

(Введены впервые)

Дата введения «06» октября 2025

СОГЛАСОВАНО

Заведующий кафедрой ИМиЗК

Руководитель разработки

Т.А. Ваграмян

Н.С. Григорян

«06» октября 2025 г.

«06» октября 2025 г.

Москва 2025

Приложение Б.4 Технические условия на композицию УМ-А4

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования
 Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

КОД ОКПД2-20.59.56



УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор
 РХТУ им. Д.И. Менделеева

Е.В. Хайдуков

«06» октября 2025 г.

КОМПОЗИЦИЯ УМ-А4

Технические условия
 ТУ 20.59.56-081-02066492-2025
 (Введены впервые)

Дата введения «06» октября 2025

СОГЛАСОВАНО

Заведующий кафедрой ИМиЗК

Т.А. Ваграмян

«06» октября 2025 г.

Руководитель разработки

Григорян

Н.С. Григорян

«06» октября 2025 г.

Москва 2025

Приложение Б.5 Технические условия на композицию УМ-Ф1

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
 Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
 (РХТУ имени Д.И. Менделеева)

КОД ОКПД2-20.59.56



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке
 РХТУ им. Д.И. Менделеева
 А.А. Щербина

«28» декабря 2022 г.

КОМПОЗИЦИЯ УМ-Ф1

Технические условия

ТУ 20.59.56-027-02066492-2022

(Введены впервые)

Дата введения «15» декабря 2022

Главный научный сотрудник
 кафедры ИМиЗК, руководитель работ


 Т.А. Ваграмян
 «28» декабря 2022 г.

Руководитель разработки


 О.И. Бардина
 «28» декабря 2022 г.

Москва 2022

Приложение Б.6 Технические условия на композицию УМ-Ф2

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
 Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
 (РХТУ имени Д.И. Менделеева)

КОД ОКПД2-20.59.56



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке

РХТУ им. Д.И. Менделеева

А.А. Щербина

«18» декабря 2022 г.

КОМПОЗИЦИЯ УМ-Ф2

Технические условия

ТУ 20.59.56-028-02066492-2022

(Введены впервые)

Дата введения «15» декабря 2022

Главный научный сотрудник
 кафедры ИМиЗК, руководитель работ

Т.А. Ваграмян

«18» декабря 2022 г.

Руководитель разработки

О.И. Бардина

«18» декабря 2022 г.

Москва 2022

Приложение Б.7 Технические условия на композицию УМ-Ф3

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
 Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
 (РХТУ имени Д.И. Менделеева)

КОД ОКПД2-20.59.56



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке

РХТУ им. Д.И. Менделеева
 А.А. Щербина

«28» декабря 2022 г.

КОМПОЗИЦИЯ УМ-Ф3

Технические условия

ТУ 20.59.56-029-02066492-2022

(Введены впервые)

Дата введения «15» декабря 2022

Главный научный сотрудник
 кафедры ИМиЗК, руководитель работ

Т.А. Ваграмян

«28» декабря 2022 г.

Руководитель разработки

О.И. Бардина

«28» декабря 2022 г.

Москва 2022

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Акт проведения промышленных испытаний



АКТ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ

Мы, нижеподписавшиеся,

от РХТУ им. Д.И. Менделеева: заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии, д.т.н. Ваграмян Т.А., профессор, к.х.н. Григорян Н.С., соискатель Бардина О.И.

от АО «НИЦЭВТ»: начальник производственного комплекса Гиринов О.С., начальник цеха печатных плат Тронин О.О.

составили настоящий акт о том, что 24 сентября 2025 г. в производстве печатных плат АО «НИЦЭВТ» протестированы разработанные на кафедре инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д.И. Менделеева композиции для нижеперечисленных процессов подготовки поверхности меди перед прессованием внутренних слоев, нанесением фоторезиста и паяльной маски:

| № | Процесс | Композиция |
|---|---|--------------|
| 1 | Очистка | УМ-А1 |
| 2 | Активация (кондиционирование) | УМ-А2 |
| 3 | Формирование адгезионного металлоорганического слоя | УМ-А3, УМ-А4 |
| 4 | Очистка | УМ-Ф1 |
| 5 | Микротравление | УМ-Ф2 |
| 6 | Удаление фоторезиста | УМ-Ф3 |

Обработку заготовок проводили в соответствии с предоставленными разработчиком инструкциями на применение указанных композиций с соблюдением рекомендуемых составов и режимных параметров. Результаты испытания сравнивали с аналогичными характеристиками зарубежных аналогов.

Заключение по результатам тестирования:

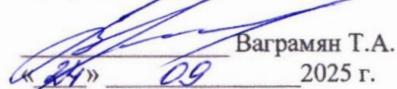
- Установлена возможность замены импортных композиций на испытанные композиции УМ-А1, УМ-А2, УМ-А3, УМ-А4, УМ-Ф1, УМ-Ф2, УМ-Ф3.
- Заготовки многослойных печатных плат, изготовленные с применением протестированных композиций, соответствуют ГОСТ 23752-79 и ГОСТ Р 53432-2009.

3. Испытанные композиции рекомендуются к внедрению с целью замещения зарубежных продуктов.

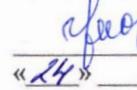
Акт подписали:

От РХТУ им. Д.И.Менделеева

Заведующий кафедрой инновационных
материалов и защиты от коррозии


«24» 09 Ваграмян Т.А.
2025 г.

Профессор


«24» 09 Григорян Н.С.
2025 г.

Соискатель


«24» 09 Бардина О.И.
2025 г.

От АО «НИЦЭВТ»

Начальник производственного комплекса


«24» 09 Гиринов О.С.
2025 г.

Начальник цеха печатных плат


«24» 09 Тронин О.О.
2025 г.