

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



Савицкая Сирануш Артуровна

**Разработка технологических процессов подготовки поверхности
к химическому меднению в производстве 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	11
1.1 Основные сведения о печатных платах	11
1.2 Базовые материалы для изготовления печатных плат	13
1.3 Современные технологии изготовления печатных плат	14
1.3.1 Субтрактивная технология	14
1.3.2 Аддитивная технология	15
1.4 Технологический процесс изготовления печатных плат	16
1.4.1 Формирование и очистка отверстий	18
1.4.2 Металлизация отверстий печатных плат	20
1.4.2.1 Очистка-кондиционирование	21
1.4.2.2 Микротравление	24
1.4.2.3 Преактивация	32
1.4.2.4 Палладиевая активация	32
1.4.2.4.1 Коллоидный палладиевый активатор	35
1.4.2.4.2 Комплексный палладиевый активатор	42
1.4.2.5 Химическое меднение	44
1.5. Выводы из обзора литературы	45
Глава 2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ	47
2.1 Объекты исследования	47
2.2 Приготовление растворов	48
2.2.1 Приготовление раствора очистки-кондиционирования	48
2.2.2 Приготовление раствора микротравления	48
2.2.3 Приготовление концентрата коллоидного активатора	49
2.2.4 Приготовление концентрата комплексного активатора	49
2.3 Оценка качества очистки и кондиционирования поверхности	49
2.3.1 Определение краевого угла смачивания	49
2.3.2 Определение смачиваемости поверхности	51

2.3.3 Измерение ζ -потенциала стекловолокна	51
2.3.4 Оценка качества кондиционирования	52
2.4 Оценка качества микротравления фольгированного диэлектрика	54
2.4.1 Определение скорости травления фольгированного диэлектрика	54
2.4.2 Исследование микрорельефа медной поверхности	54
2.5 Определение времени полной затяжки поверхности диэлектрика медным слоем	55
2.5.1 Определение электрического сопротивления медной поверхности	55
2.5.2 Определение светопрозрачности медной поверхности	56
2.5.3 Определение цветовых характеристик медной поверхности	57
2.6 Определение интенсивности спектральных линий палладия на поверхности диэлектрика	58
2.7 Определение гидродинамического диаметра мицелл коллоидного палладиевого активатора	58
2.8 Определение каталитической активности растворов активации	59
2.9 Определение ресурса растворов активации	60
2.10 Определение стабильности растворов коллоидной активации	60
Глава 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	61
3.1 Описание объектов исследования	61
3.2 Разработка процесса палладиевой активации	61
3.2.1 Коллоидный палладиевый активатор	63
3.2.2 Комплексный палладиевый активатор	79
3.3 Разработка процесса очистки-кондиционирования	94
3.4 Разработка процесса микротравления	106
3.5 Сравнение технологических характеристик разработанных композиций и зарубежных аналогов	115
Глава 4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ ОТВЕРСТИЙ К ХИМИЧЕСКОМУ МЕДНЕНИЮ	118
4.1 Разработанная научно-техническая документация	119
4.2 Результаты тестирования электролита в заводских условиях	119
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	121

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	123
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	124
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Технологические инструкции на применение разработанных композиций УМ	135
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Технические условия на разработанные композиции УМ ..	151
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Акт проведения промышленных испытаний	157

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

Современные темпы развития электроники и ужесточение требований к качеству готовой продукции требуют повышения технического уровня печатных плат (ПП) – основы современных электронных приборов и устройств.

Создание прочного электрического соединения токопроводящего рисунка (ТПР) внутренних и внешних слоев ПП является ответственной частью процесса изготовления печатных плат.

На практике для этой цели наиболее часто применяется технология непрямой металлизации отверстий с использованием палладиевой активации поверхности диэлектрика, которая реализуется в три этапа. Сначала проводится химическое меднение – автокаталитический окислительно-восстановительный процесс, инициатором которого является металлический палладий, слой которого формируется на поверхности диэлектрика на предварительной стадии активации. Осаждающаяся на активированной поверхности диэлектрика металлическая медь выполняет в дальнейшем роль катализатора процесса химического осаждения меди. Толщина слоя химической меди составляет 0,3–1,0 мкм. Для укрепления хрупкого слоя химической меди проводят её гальваническую затяжку медью толщиной до 7 мкм, а после проявления токопроводящего рисунка на внешних слоях МПП – гальваническое наращивание меди до 25–30 мкм.

Качество химического медного покрытия во многом определяет свойства всего металлического слоя и, в конечном счете, надежность ПП, в связи с чем требования к нему всё более ужесточаются. В свою очередь качество химического медного покрытия во многом определяется подготовкой поверхности отверстий к его нанесению. Подготовка поверхности включает в себя стадии очистки-кондиционирования, микротравления и палладиевой активации.

Отечественные стандартные технологии подготовки поверхности отверстий МПП к химическому меднению (ГОСТ 23.770-79 [1], ОСТ 107.460092.028-96 [2]) относятся к 70–90-м гг. прошлого столетия и не удовлетворяют современным

требованиям как по технологическим характеристикам (скорость осаждения химического покрытия, ресурс и стабильность растворов), так и свойствам покрытий (прочность сцепления с основой, сплошность).

Более поздние отечественные разработки также не нашли практического применения, поскольку уступают зарубежным аналогам по перечисленным параметрам и технологичности. Отечественные производители печатных плат вынуждены либо работать с растворами, предписанными ГОСТ и ОСТ (предприятия оборонного комплекса), либо использовать композиции немецких, шведских, итальянских и др. производителей.

Недостатками применения импортных продуктов являются их высокая стоимость и необходимость складского резерва, обусловленные длинным логистическим плечом, а также риски прекращения поставок в условиях введения санкций.

В связи с изложенным разработка отечественных технологий для подготовки поверхности отверстий МПП к химическому меднению, а также композиций для их реализации, отвечающих современным требованиям и не уступающих по характеристикам зарубежным аналогам, является важной научно-технической задачей, решению которой посвящена настоящая диссертационная работа.

Степень разработанности темы. Анализ научно-технической литературы, включая патенты, показал, что российских разработок композиций для подготовки поверхности перед металлизацией отверстий печатных плат, удовлетворяющих по технологическим характеристикам и свойствам покрытий современным требованиям, не существует.

Цель работы

Разработка импортозамещающих технологий очистки-кондиционирования, микротравления, палладиевой активации, позволяющих получать компактные, прочно сцепленные с основой, неосыпающиеся химические медные покрытия в отверстиях МПП, не уступающих зарубежным аналогам по скорости затяжки поверхности диэлектрика медным слоем, а также по стабильности и ресурсу растворов.

Задачи работы

1. Исследование зависимости функциональных характеристик коллоидного

активатора (скорость заращивания поверхности диэлектрика, стабильность) от состава и температуры смешиваемых компонентов активатора, способа и порядка их смешивания.

2. Исследование зависимости функциональных характеристик комплексных активаторов от природы лигандов и состава растворов.

3. Исследование зависимости ξ -потенциала диэлектрика от состава раствора кондиционирования.

4. Разработка композиций для подготовки поверхности ПП к металлизации, а также разработка технологического процесса подготовки поверхности с применением указанных композиций.

5. Проведение промышленных испытаний разработанных композиций.

Научная новизна

1. Впервые установлена зависимость гидродинамического диаметра (ГДД) мицелл коллоидного активатора от *состава, скорости и порядка смешивания* компонентов раствора. Показано, что достичь оптимальных значений размеров мицелл палладиевого активатора и его максимальной стабильности возможно только при двухстадийном смешивании компонентов активатора, причем наиболее стабильные коллоидные системы формируются при отношениях содержания $\text{Sn}^{2+}:\text{Pd}^{2+}$, равном 10:1, на первой стадии смешивания и 50:1 – в готовом концентрате.

2. Впервые установлено, что функциональные характеристики коллоидного палладиевого активатора зависят от размеров мицелл коллоидного активатора:

– скорость полной затяжки активированной поверхности отверстий ПП в процессе химического меднения возрастает с уменьшением преимущественного ГДД¹ мицелл активатора;

– зависимость стабильности раствора коллоидного активатора от ГДД имеет экстремальный характер, максимальная стабильность раствора соответствует преимущественному ГДД 105 ± 5 нм.

3. Впервые экспериментально установлен факт перезарядки поверхности

¹ **Преимущественный ГДД** – гидродинамический диаметр мицелл, доля которых максимальна в данном растворе активатора.

диэлектрика в отверстиях ПП (с -17 до $+44$ мВ в FR-4 и с -30 до $+35$ мВ в полиимиде) в процессе кондиционирования в растворах, содержащих гидрофильные катионные азотсодержащие полимеры K1 и K2.

Теоретическая и практическая значимость

1. Теоретическая значимость работы заключается в установлении закономерностей влияния параметров процесса приготовления активатора на ГДД его мицелл, а также влияния ГДД мицелл на скорость металлизации активированной поверхности диэлектрика и стабильность раствора активатора в процессе эксплуатации и хранения.

2. Практическая ценность работы заключается в разработке технологии изготовления концентрата коллоидного активатора путем поэтапного смешивания промежуточных композиций с ультразвуковой обработкой между этапами, позволяющей формировать коллоидную систему с оптимальным преимущественным ГДД мицелл и узким интервалом их дисперсности, превосходящую по эксплуатационным характеристикам применяемые на практике мировые аналоги.

3. Подобран антикоагулянт – соединение из класса органических монотерпеновых альдегидов, позволивший дополнительно (в 2,5 раза) повысить стабильность коллоидного палладиевого активатора с оптимальным ГДД мицелл (105 нм) в сравнении с используемым в настоящее время 4-гидрокси-3-метоксибензальдегидом.

4. Показано, что с увеличением температуры смешиваемых компонентов концентрата коллоидного активатора до 60°C диаметр формирующихся мицелл активатора снижается, а дальнейший рост температуры на размере мицелл не сказывается.

5. Установлены КПАВ – азотсодержащие соединения (K1 и K2), применение которых в растворе очистки-кондиционирования обеспечивает перезарядку поверхности диэлектрика перед металлизацией, и показано, что это способствует сокращению времени полной затяжки поверхности диэлектрика химическим медным слоем.

6. Разработаны импортозамещающие технологии очистки-

кондиционирования, микротравления, палладиевой активации (коллоидный и два комплексных активатора) поверхности диэлектрика перед химическим меднением сквозных отверстий печатных плат, а также композиции для их реализации, не уступающие зарубежным аналогам по технологичности и достигаемым результатам.

Методология и методы исследования

Методология работы основана на комплексном подходе, включающем в себя теоретические и практические методы научной деятельности, в т.ч. изучение литературы по теме исследования, обобщение, сравнение и систематизацию данных, определение целей и задач работы, определение перспективного направления исследований для их решения, проведение экспериментов с целью получения новых знаний в исследуемой области, анализ полученных экспериментальных результатов и их использование для достижения целей диссертационной работы.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования:

- зависимости функциональных характеристик коллоидного активатора (скорость заравнивания поверхности диэлектрика, стабильность) от состава и температуры растворов компонентов, способа и порядка их смешивания;
- зависимости функциональных характеристик комплексных активаторов от природы лигандов и состава растворов;
- зависимости ξ -потенциала диэлектриков от состава растворов кондиционирования.

2. Разработанные технологии подготовки поверхности ПП перед химическим меднением и композиции для её реализации.

3. Результаты тестирования разработанных композиций на действующем производстве.

Достоверность результатов обусловлена применением современного оборудования с использованием корректно выбранных методик экспериментов и подтверждается воспроизводимостью экспериментальных результатов, которые не

противоречат современным представлениям теоретической и прикладной химии.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на 6 международных и всероссийских конференциях и съездах, в т.ч.: Международные научно-технические конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии: материалы» (г. Минск, Республика Беларусь, 2021 и 2024 гг.); VII International scientific congress INNOVATIONS 2021 (г. Варна, Болгария, 2021 г.); Всероссийская конференция «Обработка поверхности и защита от коррозии» (г. Москва, 2021 г.); III Конференция молодых ученых с международным участием «Новые материалы и химические технологии» (г. Москва, 2022 г.); XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Федеральная территория «Сириус», 2024 г.).

Патенты, публикации и источники финансирования. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе 4 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science, Scopus и Chemical Abstracts, 6 тезисов докладов – в материалах всероссийских и международных конференций.

Личный вклад автора:

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

Постановка цели и задач работы, планирование и выполнение экспериментов.

Анализ полученных результатов исследования и подготовка публикаций по выполненной работе.

Разработка технологического процесса и сопроводительной научно-технической документации.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, экспериментальной части с обсуждением, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка использованной литературы. Общий объем работы: 158 страниц, включая 61 рисунок, 30 таблиц, библиографию из 117 наименований и 3 приложения.

Глава 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Современные достижения в различных областях человеческой деятельности сложно представить без использования электронно-вычислительной техники и радиоэлектронной аппаратуры, которые, пока еще не могут обойтись без использования печатных плат [3, 4].

1.1 Основные сведения о печатных платах

Печатная плата – изделие, представляющее собой плоское одно- или многослойное основание из диэлектрика с отверстиями, пазами, вырезами и системой проводников (токопроводящих полосок металла), которое используют для установки и коммутации электрорадиоизделий (ЭРИ) и функциональных узлов в соответствии с принципиальной электрической схемой [3, 4].

Один из первых прототипов печатной платы был разработан в 1902 году Альбертом Паркером Хансоном в Германии, но наибольший вклад в развитие печатных плат внёс австрийский инженер Пауль Эйслер, занимавшийся проблемой уменьшения размеров радиоаппаратуры. В ходе исследований он пришёл к выводу, что технологии, использующиеся в полиграфии, применимы и для производства печатных плат. Это дало толчок к появлению массового производства печатных плат, что привело к развитию электроники в целом [5].

Существует множество разновидностей печатных плат. ПП можно классифицировать по количеству слоёв, материалу, из которого выполнена подложка, и прочим характеристикам. Так, по количеству слоев печатные платы делят на односторонние (ОПП), двусторонние (ДПП) и многослойные печатные платы (МПП). ОПП недороги, просты в изготовлении и используются, в основном, в бытовой аппаратуре, блоках питания и прочем. В ДПП медные рисунки нанесены с двух сторон и соединены между собой металлизированными отверстиями. ДПП распространены в технике и системах, отвечающих за управление и автоматическое регулирование [3]. МПП представляют собой чередующиеся слои

диэлектрика и проводящего материала, между которыми выполнены необходимые соединения в виде металлизированных отверстий (рисунок 1.1). Высокая плотность монтажа, однотипность и воспроизводимость электрического взаимодействия между проводниками различных цепей, размещение монтажа в одной диэлектрической среде, высокие показатели теплоотдачи и уменьшение необходимого количества контактов входа и выхода позволяют расширять применение МПП в электротехнике, особенно в тех случаях, когда требуется минимизировать размеры и массу готового изделия и коммутировать большое число электрических цепей. Однако, процесс изготовления таких плат сложен, из-за чего себестоимость МПП довольно высока, поэтому данные платы используют в основном для конструкций электронно-вычислительной, авиационной и космической аппаратуры [3, 6, 7].

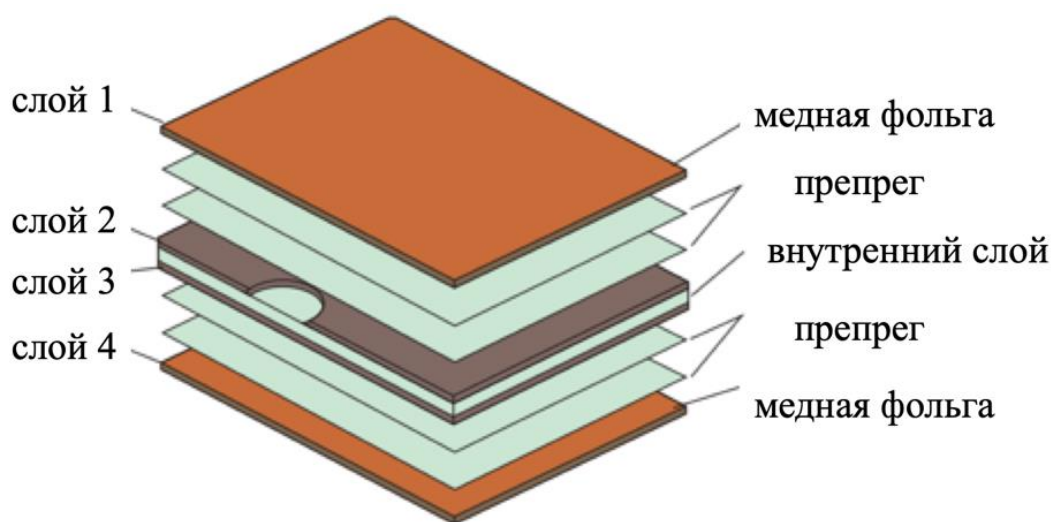


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение МПП [7]

По материалу подложки печатные платы можно разделить на жёсткие (ЖПП), гибкие (ГПП), гибко-жёсткие (ГЖПП) и гибкие печатные кабели (ГПК). К ЖПП относят платы, где в качестве диэлектрика используются твёрдые материалы вроде стеклотекстолита, гетинакса и др. Главным недостатком ЖПП является их большой вес и габариты, но при этом они более просты в изготовлении [3]. ГПП имеют в основании тонкий и гибкий базовый материал (полиэфирные пленки вроде лавсана и полиимидов), что позволяет уменьшить габариты устройства, его массу, упростить монтаж и установку платы в изделие, а также увеличить системную надёжность. Такие платы применяют в автомобильной электронике, компьютерах,

потребительских товарах, медицинской технике, военной и космической аппаратуре [8]. ГЖПП сочетают в себе как твёрдую, так и гибкую основу, являются одними из самых сложных соединительных структур в электронных аппаратах и применяются в случае необходимости миниатюризации изделия и повышения его надёжности при реализации уникальных и сложных технических решений [3].

1.2 Базовые материалы для изготовления печатных плат

В зависимости от назначения и требуемых характеристик ПП, в качестве диэлектрического основания применяются различные материалы: эпоксидная смола, армированная стеклотканью (СФ, FR-4) или целлюлозной бумагой (ГФ, FR-1, FR-2); эпоксидная смола, армированная стекловолокном с добавлением оксида алюминия (Rogers 3000) и с добавлением керамики (Rogers 4000); полиимид (PI); фторопласт, армированный стеклотканью (ФАФ); керамика, полиэтилентерефталат (ПЭТФ); полифениленоксид (РРО) и другие [9, 10].

Наиболее распространенным базовым материалом для изготовления ПП является FR-4, на который методом прессования наносится электролитическая или горячекатаная медная фольга [11]. Для производства гибких печатных плат применяется полиимид, а гибко-жестких ПП – полиимид в сочетании с твердым основанием.

Отдельным классом выделяют так называемые СВЧ-платы (сверхвысокочастотные ПП), которые используются в спутниках, GPS-навигаторах и телекоммуникационном оборудовании, работающем на высоких частотах. Базовыми материалами для СВЧ-плат являются ФАФ, ПЭТФ, РРО, которые требуют особой подготовки поверхности перед металлизацией [12].

К базовым материалам относится и фоторезист – жидкий или пленочный материал, обладающий чувствительностью к ультрафиолетовому излучению. Фоторезист, в зависимости от типа, под воздействием света должен подвергаться либо фотополимеризации, либо фотодеструкции. Чаще применяется сухой пленочный фоторезист (СПФ), который защищен с одной стороны полиэтиленовой пленкой, а с другой – лавсановой пленкой [13, 14].

1.3 Современные технологии изготовления печатных плат

Технология изготовления печатных плат во многом зависит от уровня сложности печатных плат, который характеризуется шириной проводников и зазоров между ними, а также диаметром межслойных переходов. Чем меньше эти показатели, тем сложнее ПП. Ниже приведены краткие описания наиболее распространенных в производстве печатных плат технологий получения токопроводящего рисунка.

1.3.1 Субтрактивная технология

По субтрактивной (от англ. subtract – «вычитать») технологии ТПР получается травлением медной фольги с защитным рисунком из фото- или металлорезиста. Базовым материалом для субтрактивной технологии изготовления печатных плат является фольгированный диэлектрик. Субтрактивные технологии подразделяют на негативный, позитивный и тентинг-процессы.

1. *Субтрактивный негативный процесс* применяется при изготовлении ОПП, ДПП без металлизированных отверстий, а также внутренних слоев МПП, так называемых «ядер». Этот метод формирования ТПР является самым простым, характеризуется минимальной трудоемкостью и пригоден для изготовления простых по конструкции и назначению ПП [15].

Проводящий рисунок на поверхности фольги формируется наплаиванием фоторезиста, экспонированием (засвечивание фоторезиста УФ излучением) и проявлением (удаление неэкспонированных участков вне ТПР), после чего открытые участки медной фольги травливаются [3, 14, 16].

Негативные фоторезисты могут быть как жидкими (на основе растворов), так и сухими (в виде плёнок). Выбор конкретного типа фоторезиста зависит от требований к процессу изготовления, оборудования и желаемых характеристик готовой печатной платы.

2. *Субтрактивный позитивный процесс* чаще всего применяется для

формирования ТПР на внешних слоях ДПП или МПП. Проводящий рисунок на поверхности фольги формируется наслаиванием фоторезиста, экспонированием (засвечивание фоторезиста УФ излучением) вне ТПР и проявлением (удаление неэкспонированных участков на ТПР), после наращивания рисунка и нанесения металлорезиста, засвеченный фоторезист удаляется. Позитивный метод более трудоемкий, но его преимуществом является возможность одновременной металлизации отверстий [3].

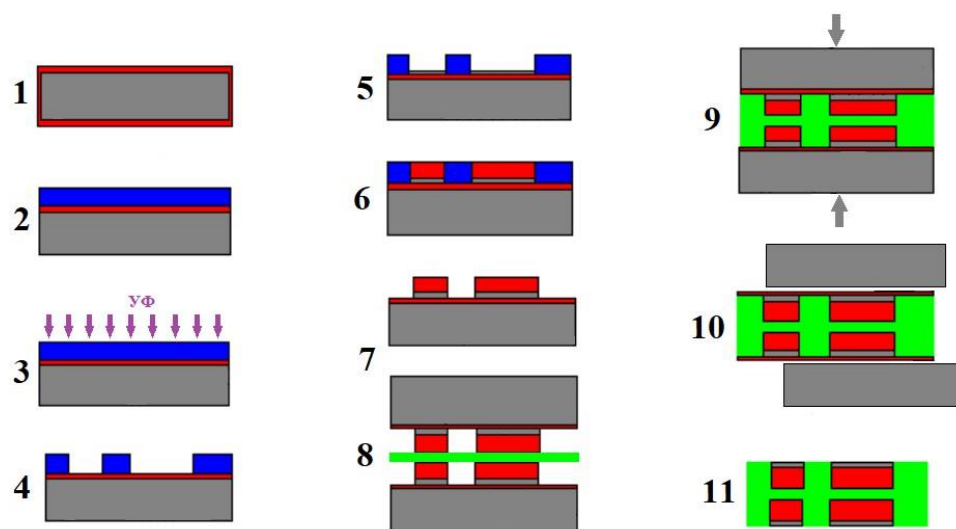
3. *Тентинг-процесс*. Фольгированный диэлектрик предварительно проходит стадии формирования отверстий, металлизации всей поверхности заготовки платы, включая внутренние стенки отверстий. Последующий нанесенный пленочный фоторезист формирует маску во время фотолитографии в виде проводящих рисунков и образует «тенты» (укрытия) над металлизированными отверстиями, тем самым обеспечивая их защиту во время последующей стадии травления медной фольги в окнах рисунка. Применение тентинг-метода значительно упрощает технологический процесс изготовления ДПП с металлизированными отверстиями. Поверхность фольги вокруг просверленных отверстий должна быть без заусениц, что обеспечит качественное запечатывание отверстий фоторезистом [14, 17, 18].

1.3.2 Аддитивная технология

Для изготовления ПП с шириной проводников и зазоров 50–100 мкм и толщиной проводников 30–50 мкм рекомендуется использовать метод ПАФОС (рисунок 1.2). Это полностью аддитивный электрохимический метод, по которому проводники и изоляция между ними (диэлектрик) формируются аддитивно, т.е. селективным гальваническим осаждением проводников и формированием изоляции прессованием только в необходимых местах.

Несмотря на преимущества аддитивной технологии изготовления ПП, а именно, получение однородной структуры проводников, получение более равномерной толщины слоя гальванически осажденной меди в отверстиях и на поверхности заготовки, экономия реактивов, уменьшение длительности

производственного цикла, применение данного метода для производства ПП ограничено из-за сложности выполнения некоторых стадий [3, 14, 19].



1. Получение на временных «носителях» – листах из нержавеющей стали – медной шины толщиной 2–20 мкм
2. Нанесение СПФ
3. Экспонирование СПФ
4. Формирование рисунка в СПФ
5. Гальваническое осаждение тонкого слоя никеля (2–3 мкм)
6. Гальваническое осаждение меди (30–50 мкм) в окна рельефа СП и нанесение адгезионных слоев на верхнюю поверхность проводников в защитном рельефе СПФ
7. Удаление СПФ
8. Разделение подготовленных пластин диэлектриком – препрегом (при изготовлении ДПП)
9. Прессование подготовленных пластин с препрегом
10. Удаление «носителей»

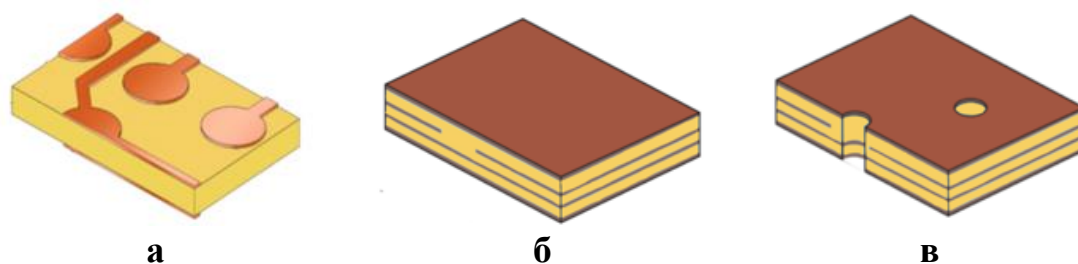
Рисунок 1.2 – Схема аддитивной технологии получения ТПР «ПАФОС» [3, 14, 19]

1.4 Технологический процесс изготовления печатных плат

«...Изначально для изготовления ПП применялись исключительно аддитивные технологии. Затем субтрактивные методы, широко применяемые в области полиграфии, стали использоваться и для производства ПП. В настоящее время субтрактивный метод – это наиболее распространенный метод изготовления ПП на российских предприятиях...» [20].

В случае изготовления МПП формирование соединительных отверстий проводится в несколько этапов. На первом этапе внутренние слои ПП («ядра»), полученные субтрактивным негативным методом, оксидируют для лучшего сцепления с препрегом, далее спрессовывают в единый пакет МПП, помещая

между ними препрег – прокладочный слой диэлектрика, смола в котором находится в полужидком состоянии [21]. В результате, под действием температуры и давления, смола заполняет пустоты в межслойном пространстве ПП, затвердевает и надежно соединяет все слои МПП между собой. Далее следует этап сверления сквозных отверстий, в процессе которого материал диэлектрика нагревается, наволакивается на стенки отверстий, образуя загрязнения, называемые «смир». Поэтому следующей стадией формирования сквозных отверстий является химическая очистка (чаще перманганатная), которая необходима для удаления остатков наволооченной смолы и обеспечения лучшей адгезии медного покрытия к стенкам отверстий [22, 23]. Схематично описанные этапы изготовления МПП представлены на рисунке 1.3.



а **б** **в**
 а) внутренний слой («ядро»); б) спрессованный пакет МПП;
 в) заготовка МПП со сквозными очищенными отверстиями
 Рисунок 1.3 – Схема формирования структуры МПП [7, 18]

На российских предприятиях для формирования ТПР на внешних слоях МПП с последующим нанесением проводящего слоя на стенки отверстий чаще применяется субтрактивный позитивный процесс (рисунок 1.4).

Формируемые отверстия в ПП, обеспечивающие электрическую связь между слоями МПП или разными сторонами ДПП, могут быть сквозными, глухими – открытыми только с одной стороны, или даже скрытыми – обе стороны отверстия закрыты материалом ПП, само отверстие находится во внутренних слоях ПП [7]. Схема ПП с отверстиями представлена на рисунке 1.5.

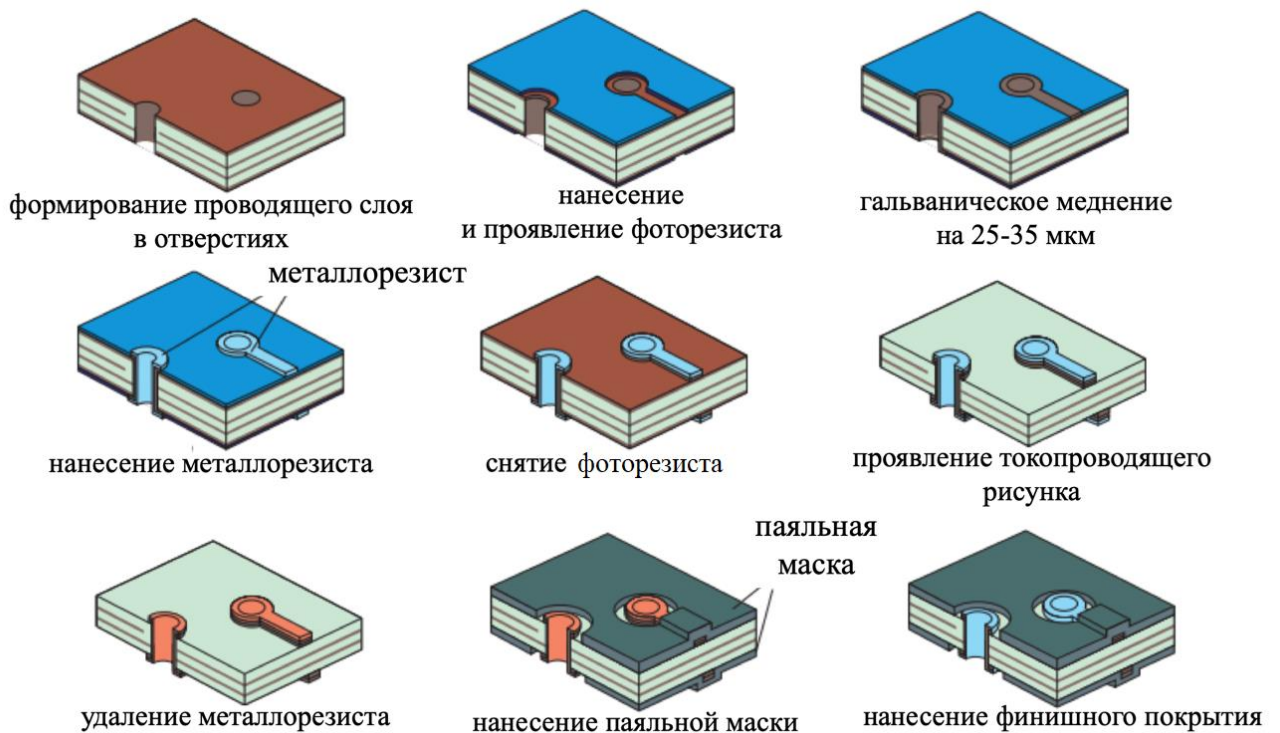


Рисунок 1.4 – Схема изготовления ПП субтрактивным позитивным методом [7]

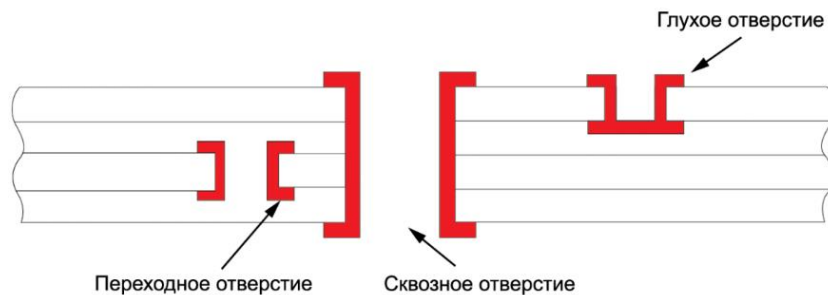


Рисунок 1.5 – Виды отверстий ПП [7]

1.4.1 Формирование и очистка отверстий

Востребованные в настоящее время конструкции ПП содержат в себе большое количество глубоких отверстий малого диаметра, от сверления которых зависит качество их дальнейшей металлизации. Их можно выполнить механическим сверлением, но появление новых материалов ПП и постоянный рост требований к качеству сверления отверстий приводит к развитию альтернативных лазерных и химических методов.

Механический метод заключается в формировании отверстий ПП с помощью режущего инструмента – сверла. Результат операции сверления оказывает

значительное влияние на качество последующих операций металлизации отверстий печатных плат.

В процессе обработки ПП из стеклотекстолитов режущий инструмент проходит через такие разнородные среды как металл (медь), связующий материал (эпоксидная смола) и наполнитель (стеклоткань). Прохождение сверла через различающиеся по плотности среды может привести к его смещению относительно оси сверления, причем чем толще обрабатываемый материал, тем это смещение будет больше [24].

При сверлении происходит сильное нагревание обрабатываемого материала. Модификация эпоксидной смолы происходит при ее нагревании до 300–400°C. Время сверления заготовок довольно мало, но его хватает для перегрева связующего материала и его стеклования, наволакивания на поверхность отверстий. Такие дефекты приводят к ухудшению качества последующей металлизации и вынуждают использовать агрессивные растворы очистки отверстий, химически воздействующие на материал диэлектрика [14, 24].

Минеральные наполнители стеклотекстолитов отличаются высокими абразивными свойствами, что приводит к быстрому износу инструмента. Теплостойкость стеклотекстолитов значительно ограничивает скорости сверления, поскольку при высокой скорости обработки могут развиваться температуры, опасные для целостности материала. Низкая теплопроводность стеклотекстолита приводит к концентрации тепла в узкой зоне нагрева, что может вызвать частичное испарение, обугливание и оплавление эпоксидной смолы [14, 24].

Химическое формирование отверстий основано на травлении диэлектрика концентрированными растворами щелочей. Для этого в местах, предназначенных для отверстий, вытравливают окна в фольге, которая в данном случае играет роль маски. Метод отличается высокой производительностью и приемлемой для некоторых заданий точностью. На данный момент это один из немногих способов создания глухих отверстий. Наилучшие результаты достигаются при струйной обработке заготовок растворами травления. Погружной метод обработки приводит к нежелательному травлению диэлектрика под

фольгой [14, 24].

Лазерное формирование отверстий заключается в воздействии на материал мощного сфокусированного пучка лазерного излучения. Производительность современных лазерных установок достигает ста отверстий в секунду, что несоизмеримо с самыми высокопроизводительными сверлильными станками. Углекислые лазеры никак не воздействуют на медь, что позволяет эффективно формировать глухие отверстия в материале ПП в предварительно вытравленных окнах медной фольги. Ультрафиолетовые лазеры способны обрабатывать любые материалы, применяемые при производстве ПП. Комбинирование этих двух лазеров, позволяет формировать отверстия любого типа при производстве печатных плат [14, 24].

После формирования отверстий на поверхности заготовок остаются различные загрязнения. Удалить их можно механической обработкой дисковыми щетками и абразивными суспензиями. Среди преимуществ механической обработки можно выделить отсутствие химикатов, низкие капиталовложения, простота очистки сточных вод, но такой метод отличается отсутствием очистки отверстий малого диаметра и возможностью повреждения заготовок [14, 24].

Химический способ очистки заключается в травлении смеси (смеси меди, эпоксидной смолы и стеклоткани) образующегося на стенках отверстий в процессе их формирования, и придания шероховатости поверхности, что способствует улучшению адгезии химической меди к диэлектрику [25].

1.4.2 Металлизация отверстий печатных плат

Как было сказано ранее, ДПП и МПП имеют набор отверстий, предназначенных для осуществления электрической связи между отдельными слоями ПП. Для проведения электрического сигнала между слоями на стенках таких отверстий формируется металлический слой. На сегодняшний день широкое применение получила технология металлизация сквозных отверстий ПП (Plating Through Hole) – сложный процесс, состоящий из нескольких последовательных

стадий, которые представлены на рисунке 1.6.

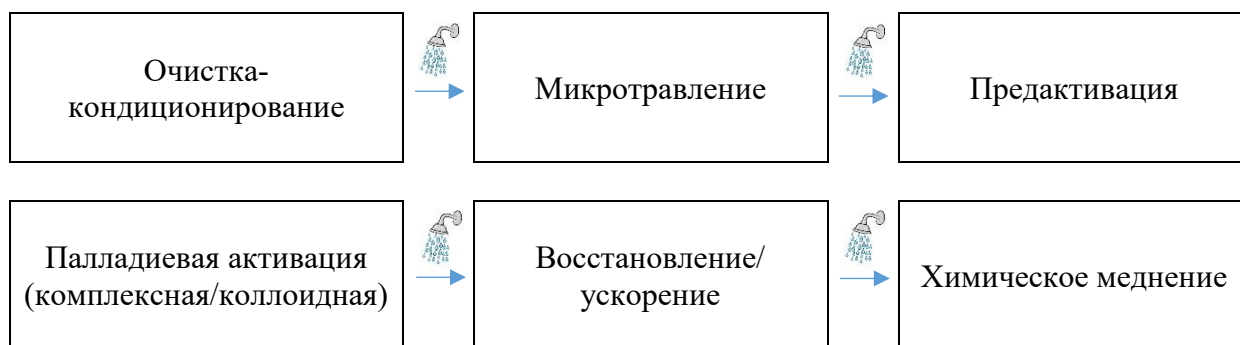


Рисунок 1.6 – Схема технологии процесса химической металлизации отверстий ПП [14]

1.4.2.1 Очистка-кондиционирование

Очистка поверхности ПП перед химическим меднением необходима для удаления с поверхности пленки органических жиров, минеральных масел и твердых мелких загрязнений, удерживаемых жировой пленкой. На выбор состава раствора и режима обработки, используемого для очистки, влияет степень и вид загрязнений, природа диэлектрика [26].

Для обезжиривания могут быть использованы органические растворители, такие как ацетон, спирты, уайт-спирит, тетрахлорэтилен, бензин. Они хорошо удаляют загрязнения, однако имеют ряд существенных недостатков, из-за которых их применение ограничено. Органические растворители быстро высыхают, оставляя поверхность не полностью очищенной, в некоторых случаях они приводят к набуханию и растрескиванию поверхности диэлектрика. К тому же они огнеопасны и токсичны, и для работы с ними требуется специальное оборудование [27].

Чаще всего для очистки применяют кислые и щелочные очистители. В щелочных очистителях основным обезжиривающим компонентом являются соли и гидроксиды щелочных металлов. Они, вместе с входящими в состав эмульгаторами, омыляют находящиеся на поверхности жиры, переводя их в эмульсию, которая смывается водой. Стоит отметить, что надежное обезжиривание без эмульгаторов практически невозможно, а повышенная температура и перемешивание повышают скорость обезжиривания [25, 27].

Кислые очистители значительно легче удаляются с поверхности диэлектрика при промывке холодной водой, уменьшая количество промывных вод [28]. Щелочные же растворы удаляются с поверхности труднее, поэтому необходима сначала промывка в горячей (70–90°C) воде, а потом в холодной, чтобы предотвратить высыхание и окисление поверхности [26].

Неотъемлемым компонентом раствора очистки являются поверхностно-активные вещества (ПАВ). ПАВ – это вещества, которые адсорбируются на границе раздела фаз, увеличивая смачиваемость и понижая поверхностное натяжение. Они представляют собой вещества дифильного строения, состоящие из гидрофильной и гидрофобной частей.

«...Поверхность диэлектрика перед активацией должна обладать гидрофильностью, чтобы обеспечить равномерное распределение активатора на поверхности...» [3].

Состав и условия работы стандартного раствора очистки по ГОСТ 23770-79 [1] представлен в таблице 1.1 [1].

Таблица 1.1 – Стандартный раствор химического обезжиривания по ГОСТ 23770-79 [1]

Компонент	Концентрация, г/л
Тринарийфосфат	25–35
Кальцинированная сода	25–35
Синтетическое моющее средство	3–5
Параметры обработки	
Температура, °C	45–60
Продолжительность обработки, мин	2

Чаще всего основа ПП представляет собой эпоксидную смолу, армированную стекловолокном. В настоящее время распространено мнение, о том, что в процессе сверления отверстий стекловолокно оголяется и придаёт поверхности отрицательный заряд [29].

Из-за скопления отрицательного заряда на стекловолокне затруднена адсорбция одноименно заряженных частиц катализатора в отверстиях ПП. Это препятствует полному активированию поверхности и приводит к получению дефектных покрытий. Для нейтрализации статического заряда на поверхности

стекловолокна используют раствор кондиционирования, который гарантирует равномерное распределение палладия на последующей стадии активации. Поэтому для металлизации отверстий ПП используется совмещенный раствор очистки-кондиционирования. Кондиционирующей способностью обладают аминоспирты: моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин [30].

Раствор очистки-кондиционирования шведской компании J-Kem International представляет собой щелочной раствор, предназначенный для удаления с поверхности медной фольги легких масел, отпечатков пальцев и других загрязнений, а также для обработки участков с открытыми стеклянными волокнами. Полный состав раствора не известен, из доступных источников следует, что он включает амины и этоксилированные спирты. Продолжительность обработки в растворе составляет 5–10 мин при температуре 50–55°C [31].

Очиститель-кондиционер фирмы Atotech Deutschland GmbH смачивает и очищает поверхность отверстий ПП, придает адсорбционные свойства поверхности для большинства используемых в настоящее время систем активирования. В состав данной композиции входят амины и ПАВ. Температура процесса кондиционирования 57–63°C, продолжительность обработки 3–5 минут [32].

Раствор очистки-кондиционирования, описанный в патенте [33], представляет собой концентрированный раствор гидроксидов щелочных, щелочноземельных металлов или аммония. Добавление смачивателя-кондиционера в раствор способствует равномерному кондиционированию поверхности диэлектрика. Смачивающей добавкой может быть любой неионогенный гликозид. Наиболее предпочтительной смачивающей добавкой авторы считают Triton BG-10. Кроме того, добавление гликоля, глицерина или других спиртов повышает эффективность раствора, сокращает продолжительность обработки и снижает рабочую температуру. Кондиционирующий компонент авторами не раскрывается. Температура процесса может варьироваться от 75°C до 90°C, продолжительность обработки 5–20 минут. Авторы [33] утверждают, что данный очиститель-кондиционер пригоден для обработки помимо стеклотекстолита еще и полиимидных материалов без ухудшения адгезии

последующего химического медного покрытия к полиимиду.

В патентах [34, 35] также содержится информация о составе кондиционирующих растворов. Авторы отмечают, что кондиционеры состоят из одного или нескольких катионных или неионогенных ПАВ. Особенно часто в настоящее время используют такие соединения как четвертичные аммонийные соединения, либо полиамины, либо простые алифатические амины, моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин, поливинилимидазол и др.

Авторы патента [36] описывают очиститель-кондиционер, в состав которого входят катионный полимер, неионогенное поверхностно-активное вещество, а также хелатирующие агенты и добавки, регулирующие pH. В качестве ПАВ возможно использовать четвертичные соли аминосоединений, например, полидиаминодиметиламмониевые и полидиакрилдиалкиламмониевые соли, четвертичные соли поливинилпиридина, полиакриламида, полиэтиленimina и т.п. Наиболее предпочтительным является полидиакрилдиметиламмониевый хлорид и акриламидный сополимер, а также полиэтиленimin. Количество катионного полимера составляет от 0,5 до 1,0 г/л.

Примерами неионогенных поверхностно-активных веществ являются полиоксиэтиленалкиловые эфиры, полиоксиэтиленоктилфениловые эфиры, полиоксиэтиленнонилфениловые эфиры и другие производные полиоксиэтилена, а также полиэтиленгликоль и этоксилаты алкилового спирта. Количество неионогенного поверхностно-активного вещества, добавляемого в раствор очистителя-кондиционера, предпочтительно от 1 до 5 г/л.

1.4.2.2 Микротравление

На этапе обработки фольгированного диэлектрика в растворе микротравления удаляется оксидная пленка с поверхности фольгированного диэлектрика, а также создается особая морфология поверхности, что способствует прочному сцеплению химического покрытия с медной фольгой.

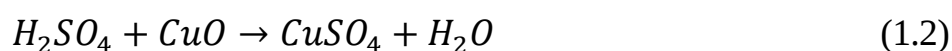
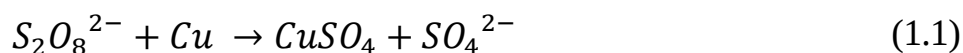
По своей природе растворы микротравления – кислые композиции, основным

компонентом которых является окислитель. В составе обязательно присутствует минеральная кислота, чаще всего серная, реже встречаются фосфорная, фтороводородная и другие кислоты [1, 3, 37].

Наиболее распространены две системы микротравления – пероксидные, в которых окислителем является перекись водорода, и персульфатные, в которых окислитель персульфат какого-либо щелочного металла (чаще всего натрия или калия) или аммония.

Персульфатные растворы получили наиболее широкое применение из-за простоты приготовления и применения. При обработке персульфатными растворами обрабатываемая поверхность приобретает развитый микрорельеф. Составляющими персульфатных систем являются серная кислота и надсерноокислая соль [30].

Реакции взаимодействия персульфатного раствора с медной фольгой выглядят следующим образом:



Согласно ГОСТ 23770-79 [1] раствор микротравления содержит 200–250 г/л $(NH_4)_2S_2O_8$, 10–20 г/л H_2SO_4 (ρ 1,84 г/см³). Продолжительность обработки составляет не более 30 секунд, температура процесса 18–25°C. Данный раствор, являясь сильным микротравителем, позволяет получить развитую микрошероховатую поверхность меди, с которой химическое медное покрытие будет иметь хорошее сцепление. Важным недостатком данного раствора является то, что он нестабилен и по мере старения ванны скорость травления значительно снижается. От составов с персульфатом аммония современные производители печатных плат стараются отказаться ввиду большей сложности очистки сточных вод, поскольку ионы аммония являются комплексообразователем и при попадании в сточные воды связывает ионы металлов в комплексные соединения, затрудняющие очистку производственных стоков [24].

Данная проблема решается использованием щелочных персульфатных растворов на основе $Na_2S_2O_8$ или $K_2S_2O_8$.

Травители данного типа позволяют получать чистую матовую розовую шероховатую поверхность, которая дает хорошую адгезию с последующим покрытием. Соединения твердых персульфатов стабильны и не теряют своих свойств при хранении в сухих закрытых емкостях. Кроме того, скорость травления сильно зависит от концентрации меди в растворе, что позволяет контролировать процесс. К недостаткам данных растворов можно отнести низкую емкость по меди (15–20 г/л), что приводит к частой корректировке рабочих ванн и, как следствие, к высокому расходу химикатов и необходимости утилизировать большие объемы отработанных растворов [3, 24, 29, 38, 39].

В 1991 году был опубликован патент [40], в котором описывается технология химического меднения. Упоминается, что для подготовки поверхности заготовок используется раствор микротравления, содержащий 200 г/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и 90 г/л H_2SO_4 . Температура процесса составляет 18–15°C, продолжительность обработки 1 минута.

Раствор микротравления, описанный в работе [41], содержит 0,1–2,0 моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0,3–4,0 моль/л Na_2SO_4 или смесь $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaHSO}_4$, 0,2–1,0 моль/л H_2SO_4 . По мнению авторов, добавление солей металлов в раствор, в частности, сульфата меди, в количестве 0,001–0,010 моль/л способствует активированию окислительной функции персульфата, а также служит стабилизатором раствора. Данный состав может быть модифицирован, например, добавлением поверхностно-активных веществ для улучшения смачиваемости. Скорость травления медной поверхности в данном растворе составляет ~ 0,8 мкм/мин. Параметры процесса: t 30°C, продолжительность обработки не более 10 минут.

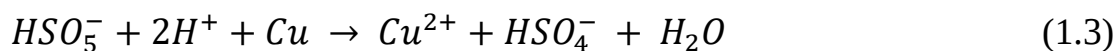
В патенте [42] описано использование в качестве основного окислителя в растворе микротравления пероксимоносульфата калия, который представляет собой смешанную тройную соль $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ с содержанием активного кислорода от 1,0 до 1,1%. Емкость по меди данного раствора составляет 15–20 г/л, рабочая температура 24–32°C. Добавление фосфорной кислоты приводит к образованию относительно более гладкой поверхности, тогда как серная кислота увеличивает шероховатость. Также микротравитель может содержать поверхностно-активные вещества для улучшения смачиваемости, стабилизаторы

(фенолсульфонат натрия, азотсодержащие гетероциклические соединения, например, бензотриазол).

Немецкая компания Atotech Deutschland GmbH предлагает раствор микротравления, содержащий персульфат натрия или пероксимоносульфат калия, а также серную кислоту. Микротравление меди происходит равномерно и обеспечивает мелкозернистую поверхность без избыточного съема меди. Наибольшая эффективность достигается при травлении 0,8–1,2 мкм с поверхности фольгированного диэлектрика. Для равномерности травления в начале процесса рекомендуется добавление небольшого количества солей меди. Раствор подлежит замене после того, как содержание меди в растворе превысит 15 г/л. Температура процесса 33–37°C. Обработка в растворе осуществляется в течение 1,5–2,5 минут [43].

Фирма Shipley в 2004 году запатентовала технологический процесс химического меднения [44]. Обработка поверхности заготовок согласно данному технологическому процессу осуществляется в персульфатном растворе микротравления 748 Microetch. Содержание активного кислорода в растворе данного типа – 1,8 г/л. В состав также входит серная кислота (1,5% об.). Емкость по меди составляет 12 г/л. Температура процесса 30°C, продолжительность обработки составляет 30 секунд.

В патенте [45], опубликованном в 2004 году фирмой Du Pont, предложен состав микротравления для подготовки поверхности печатных плат, в котором в качестве окислителя применяют соль пероксимоносульфата калия KHSO_5 с содержанием активного кислорода $\sim 1\%$. В присутствии серной кислоты воздействие данного окислителя на медную поверхность можно описать следующей химической реакцией (1.3):



Очевидно, что принципиальная разница в продуктах реакции по сравнению с надсернокислыми солями отсутствует. Но авторы утверждают, что использование данного окислителя с минимальным содержанием активного кислорода в сочетании с H_2SO_4 (1–5%) позволяет увеличить продолжительность жизни раствора, так как накопление сульфатов меди в растворе происходит значительно

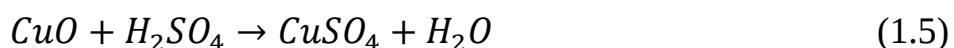
медленнее. Для улучшения смачиваемости в раствор могут быть добавлены поверхностно-активные вещества. Данный раствор микротравления может быть модифицирован такими добавками, как бензотриазол и фенолсульфонат натрия, которые используются в качестве стабилизаторов. Емкость по меди составляет 15–20 г/л. Скорость травления медной поверхности в данном растворе при температуре 24–32°C составляет 0,8–1,5 мкм/мин.

Китайскими учеными в 2009 был предложен состав раствора микротравления для подготовки медной поверхности печатных плат. Данный раствор микротравления содержит 75–125 г/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и 2–4% H_2SO_4 . Обработка осуществляется при температуре 26–32°C. Данный состав характеризуется скоростью травления 0,5 мкм/мин. Емкость по меди составляет 5–9 г/л [46].

В 2012 была опубликована работа [47] китайских ученых по разработке состава раствора микротравления, включающего следующие компоненты: 50–100 г/л KHSO_5 , 1,6–2,0% H_3PO_4 и стабилизирующий агент. В качестве стабилизирующего агента применяется ингибитор коррозии меди. Авторы утверждают, что состав отличается контролируемой скоростью травления и стабильностью в отличие от распространенных систем на основе персульфатов или перекиси водорода в сочетании с серной кислотой.

Не менее распространены в производстве пероксидные растворы микротравления, которые содержат 80–100 мл/л H_2O_2 (ρ 1,11 г/см³) и 50–100 мл/л H_2SO_4 (ρ 1,84 г/см³). Рабочая температура процесса составляет 15–18°C, продолжительность обработки не более 2-х минут [3].

Реакции взаимодействия с медной фольгой для растворов на основе серной кислоты и перекиси водорода упрощенно можно представить следующими химическими реакциями (1.4–1.5):



Растворы данного типа по сравнению с персульфатными имеют ряд достоинств, к числу которых можно отнести большую емкость по меди, что снижает расход химикатов и количество отработанного раствора, а также

стабильную скорость травления в широком диапазоне концентраций меди. Главным недостатком пероксидных систем является получение микрорельефа с более низким уровнем в сравнении с персульфатным раствором. Кроме того, пероксидные растворы крайне нестабильны, из-за чего эксплуатация данной системы достаточно энергозатратна. Это связано с тем, что раствор работает при повышенных температурах, вследствие чего в период простоя из пероксидного раствора на внутренние поверхности ёмкости начинают осаждаться трудноудаляемые соли сульфата меди. Поэтому появляется необходимость перед каждым простоем проводить анализ и корректировку рабочего раствора [29, 38].

Шведская фирма J-Kem International производит пероксидный раствор микротравления, содержащий 105 мл/л H_2SO_4 94% и 100 мл/л H_2O_2 37%, а также особый стабилизирующий компонент PME 720 (48 мл/л), представляющий собой смесь неизвестных органических соединений. Температура процесса 20–35°C, продолжительность обработки 1–3 минуты. Емкость микротравителя по меди может составлять до 40 г/л меди, а скорость травления равна 0,4–0,6 мкм/мин при 22°C и содержании перекиси 70–100% от начальной концентрации в рабочем растворе. Также производители отмечают необходимость корректировки ванн и поддержания концентрации перекиси не менее 70% от первоначальной [48].

Пероксидный раствор описан в патенте [49]. В состав микротравителя входит серная кислота (0,5–3,0 масс. %), перекись водорода (0,3–0,8 масс. %), а также стабилизатор перекиси водорода (0,5–3,0 масс. %), который представляет собой органическое соединение, содержащее функциональную группу с полярным атомом водорода. Кроме того, в растворе присутствуют источники хлорид-ионов (0,003–0,010 масс. %), которые увеличивают шероховатость поверхности и ингибитор коррозии (0,05–0,30 масс. %), который является азольным соединением. Для улучшения смачиваемости допускается добавление в раствор ПАВ. Проведение процесса при температуре 20–40°C в течение 0,5–5,0 минут позволяет снять с обрабатываемой поверхности от 0,01 до 0,20 мкм меди.

Авторы патента [50] предлагают раствор, содержащий перекись водорода (0,2–5,0 масс. %), серную кислоту (0,5–8,0 масс. %), хлорид-ион (0,3–3,0 мг/л), а

также тетразол (0,003–0,300 масс. %). Утверждается, что тетразол в сочетании с хлорид-ионами придают медной поверхности равномерную шероховатость, что способствует улучшению адгезии при последующем нанесении на поверхность слоя химической меди. Процесс проводится при температуре 25–35°C в течение 15–120 секунд. При таких условиях скорость травления меди составляет 0,20–0,35 мкм/мин.

Стабилизатор пероксидного раствора микротравления приведен в патенте [51]. В состав раствора входит 3–10 масс. % серной кислоты, 3–8 масс. % перекиси водорода, 0,5–1,0 масс. % стабилизатора перекиси водорода, 1–3 масс. % ингибитора коррозии и 3–5 масс. % так называемого стабилизатора микротравления. В качестве стабилизатора перекиси водорода авторы предлагают использовать метиловый эфир этиленгликоля, диэтиленгликоль и бутиловый эфир пропиленгликоля; ингибитором коррозии является циклогексиламин, диэтаноламин и триэтаноламин; стабилизатор микротравления представляет собой соединение 2-метилимидазола, 5-аминотетразола и 5-амино-1-метилтетразола.

Авторы патента [52] установили, что композиция, содержащая ионы меди, галогенид-ионы и водорастворимый полимер может являться превосходным микротравителем и способствовать получению удовлетворительной шероховатой медной поверхности.

В патенте [53] авторы предлагают раствор, который содержит неорганическую кислоту, источник ионов меди, галогенид-ионы, водорастворимый полимер со средней молекулярной массой 1000, а также источник сульфат-ионов. Таким образом авторам удалось добиться требуемой скорости травления меди.

Патент [54] описывает травитель на основе органической кислоты. Авторы утверждают, что такой раствор позволяет получить достаточную шероховатость даже при низком уровне травления по сравнению с травителем на основе неорганической кислоты. Кроме органической кислоты раствор содержит хлорид-ионы (0,001–0,100 моль/л) и ионы меди, содержание которых может в 2,2 или более раз превышать молярную концентрацию хлорид-ионов. Также допускается добавление ПАВ для улучшения смачиваемости. При температуре 20–40°C и

продолжительности процесса 5–120 секунд съём меди составляет 0,01–0,40 мкм.

Авторы патента [55] предлагают раствор микро травления состава: неорганическая кислота, источник ионов меди (II), источник галогенид-ионов, водорастворимый полимер, а также источник сульфат-ионов. Утверждается, что наличие сульфат-ионов позволяет поддерживать более низкое значение pH раствора, тем самым улучшая его стабильность, причем отношение молярной концентрации сульфат ионов $C_{SO_4^{2-}}$ (моль/л) к молярной концентрации источника галогенид-ионов (например, хлорид-ионов) C_{Cl^-} (моль/л) должно находиться в пределах $0 < C_{SO_4^{2-}}/C_{Cl^-} < 0,004$. Таким образом возможно получить необходимую шероховатость, что способствует улучшению адгезии химического медного покрытия к диэлектрику.

В патенте [53] рассматривается 2 системы микро травления: на основе персульфата натрия и на основе перекиси водорода. В случае, когда окислителем выступает персульфат натрия, состав раствора следующий: 120 г/л персульфата натрия, 1–2 масс. % серной кислоты, 5 г/л сульфата меди (II), а также 1–5 г/л алифатической дикарбоновой кислоты (малоновая кислота, янтарная кислота, глутаровая кислота). Авторы обнаружили, что добавление алифатической дикарбоновой кислоты в раствор позволяет регулировать скорость травления поверхности с точностью до 25 микродюймов, тогда как в традиционном растворе возможно регулировать скорость травления поверхности с точностью до 40 микродюймов.

Авторы этого же патента предлагают раствор микро травления состава: перекись водорода, серная кислота, сульфат меди (II), аминотрис (метиленфосфоновая кислота) в качестве стабилизатора, а также ПАВ в виде тетраэтиламмониевой соли перфтороктановой сульфокислоты. Утверждается, что вышеупомянутая добавка значительно снижает поверхностное натяжение раствора, что способствует улучшению очистки поверхности. Кроме того, было обнаружено, что комбинация аминотрис (метиленфосфоновой кислоты) и тетраэтиламмониевой соли перфтороктановой сульфокислоты в травильном растворе на основе перекиси водорода улучшает адгезию наносимых впоследствии покрытий.

Китайские ученые в 2011 году представили свой вариант раствора микро травления с пониженным содержанием перекиси водорода. В составе

содержится 30–40 г/л H_2O_2 и 70–90 г/л H_2SO_4 . Данный раствор характеризуется довольно высокой емкостью по меди (25 г/л). Однако рабочая температура процесса составляет 65°C. Известно, что большим недостатком растворов на основе перекиси водорода является опасность перегрева рабочей ванны, вследствие чего необходимо постоянно контролировать процесс, а также соблюдать все условия эксплуатации, особенно площадь единовременной загрузки [37, 56].

Таким образом, можно сделать вывод, что растворы микротравления на основе персульфатов, пусть и имеют свои недостатки, значительно удобнее для практического использования.

1.4.2.3 Преактивация

Для того, чтобы исключить разбавление или загрязнение раствора палладиевой активации, необходимо производить предварительную обработку заготовки ПП в растворе преактивации. На данном этапе с подложки удаляются остатки продуктов травления, присутствие которых значительно ухудшает процесс палладиевой активации поверхности диэлектриков [57, 58].

Раствор преактивации представляет собой фоновую часть раствора активации (т.е. раствор активации без активирующего компонента). Перед обработкой в коллоидном активаторе для преактивации используется раствор, в состав которого входит соляная кислота (50–70 г/л) и хлорид натрия (160–170 г/л). Процесс проводится при температуре 20–45°C в течение 50 секунд [1]. В случае использования ионного комплексного активатора, раствор преактивации содержит кислоты (соляную или серную), а также борную кислоту в качестве буферизирующей добавки [3].

1.4.2.4 Палладиевая активация

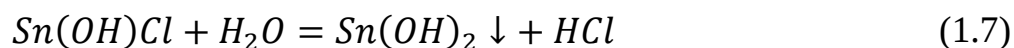
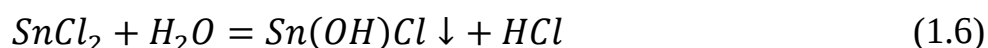
Активацией называется операция, в результате которой на обрабатываемой

поверхности создаются каталитически активные центры в виде частиц благородных металлов (Ag, Au, Pd, Pt). Назначением этого процесса является инициирование осаждения химической меди на диэлектрической поверхности.

Растворы активации должны обеспечивать осаждение сплошного и однородного покрытия химической медью поверхности активируемого материала. По мнению авторов [3, 29, 58], частицы активатора должны иметь высокую адгезию к обрабатываемой поверхности и распределяться равномерно в один слой, при этом концентрация активных частиц на поверхности диэлектрика должна составлять 400 мкм^{-2} при размере 3–20 нм. При палладиевой активации удается получить сплошное и равномерное химическое медное покрытие, поскольку соединения палладия легко адсорбируются на поверхностях, без труда восстанавливаются с образованием каталитически активных, устойчивых и мелких частиц.

Долгое время осуществлялся классический двухстадийный процесс активации диэлектриков, состоящий из этапов сенсibilизации и активации.

1. *Сенсibilизация* – создание на поверхности диэлектрика пленки соединений двухвалентного олова, которые на последующей стадии выступают в качестве восстановителей ионов палладия. Для этого заготовки обрабатывают погружением в солянокислый раствор хлорида олова (II). При последующей промывке деталей происходит гидролиз солей олова по уравнениям 1.6 и 1.7:

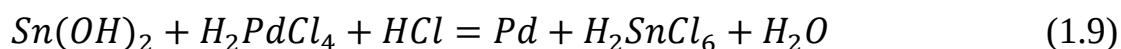
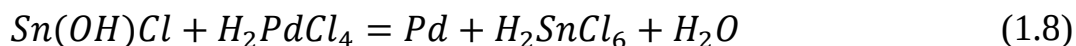


Количество адсорбированного гидроксида олова (II) зависит от pH раствора, наличия в нем добавок, концентрации компонентов, условий промывки и определяет впоследствии качество активации.

Стандартный раствор сенсibilизации содержит 10–50 мл/л HCl и 10–100 г/л $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Продолжительность процесса 2 мин при температуре 25–35°C [1].

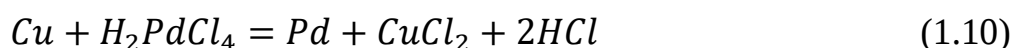
2. После промывки сенсibilизированной поверхности водой следует ее *активация* в растворе солей палладия. Наибольшее распространение получили солянокислые растворы активации, содержащие (г/л): PdCl_2 0,25–1,00; HCl (ρ 1,19 г/см³) 2–3. Продолжительность процесса составляет 0,5–5,0 мин при температуре

25–30°C. В таких растворах палладий находится в виде соединения H_2PdCl_4 , поэтому процесс активации может быть описан уравнениями реакций (1.8–1.9).



Возможно неполное восстановление палладия на диэлектрике, поэтому рекомендуют дополнительно провести обработку деталей в щелочных растворах гипофосфита натрия перед химическим меднением.

Недостаток данного метода был выявлен при обработке заготовок МПП, поверхность стенок отверстий которых представлена системой поочередно повторяющихся слоев «диэлектрик – медная фольга». При взаимодействии палладия с медной фольгой наблюдается контактное выделение палладия на фольгированных участках (уравнение 1.10), что препятствует получению качественного химического медного покрытия с хорошей адгезией [3, 58].



Осаждение на поверхности медной фольги тонкого слоя металлического палладия приводит к значительному ухудшению адгезии к ней слоя химически осажденной на последующей стадии меди; более того, это приводит к потерям драгоценного металла и быстрому истощению рабочего раствора [3, 59]. По этим причинам от такого метода активации отказываются в пользу более современных совмещенных (коллоидных) растворов.

Важно отметить, что адсорбция солей палладия на диэлектрике с его последующим восстановлением возможна только солями двухвалентного олова. Так, например, при обработке сенсibilизированной поверхности ультрафиолетовым излучением в атмосфере кислорода воздуха происходит окисление Sn (II) до Sn (IV). Последующая обработка такой поверхности в растворе активатора не приводит к формированию каталитически активных центров и делает дальнейшую металлизацию невозможной. Это свойство солей олова можно использовать для селективной сенсibilизации диэлектрика с помощью фотолитографических масок [60].

1.4.2.4.1 Коллоидный палладиевый активатор

Совмещенный раствор активации представляет собой коллоидную систему, состоящую из дисперсной (мицелл) и дисперсионной сред (водный раствор солей) [61].

Впервые такая технология была представлена компанией Shipley в 1968 году [6]. Состав раствора активации (г/л): 1 PdCl_2 , 300 HCl (37%), 50 SnCl_2 . Примеры более современных композиций представлены в таблице № 1.2 [3].

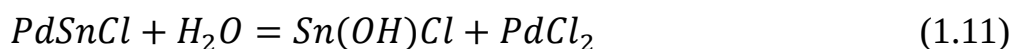
Таблица 1.2 – Составы растворов коллоидных палладиевых активаторов, находящие применение в промышленности

Компоненты	Концентрация (г/л)			
	1	2	3	4
Палладий двухлористый	0,2–0,5	0,4–0,5	0,8–1,0	0,10–0,25
Олово двухлористое	50–60	10–14	44–45	6–15
Кислота соляная	45–50	50	150–180	25–30
Натрий хлористый	170–175	250	–	200–220
Калий хлористый	–	–	140–150	–
Олово четыреххлористое	8,0–8,5	–	–	–
Гидросульфат натрия	–	70	–	–

По мнению авторов [24, 29, 30, 34, 61, 62], механизм действия совмещенных растворов палладиевой активации можно представить в виде совокупности стадий:

1) Заготовки проходят обработку в растворах активации в течение 4–5 минут при температуре 40°C. В ходе данного процесса происходит адсорбция катализатора на поверхности диэлектрического материала.

2) Обработанные платы промывают в воде, что приводит к гидролизу комплексных соединений условной формулы PdSnCl с образованием труднорастворимого Sn(OH)Cl , который захватывает частицы PdCl_2 по уравнению 1.11.



3) Обработка в растворе ускорителя, в котором происходит полное восстановление палладия и удаление солей олова. В качестве растворов ускорителей применяют щелочные (NaOH 20–25 г/л) или кислые (HCl 50–70 г/л) растворы. Также существуют ускорители, содержащие 120 г/л фтористокислого аммония, и растворы,

содержащие 0,25–0,27 г/л борфтористоводородной кислоты и 3–5 мл/л глицерина [24, 29, 34]. В процессе такой обработки соединения олова переходят в растворимую форму и удаляются с поверхности диэлектрика [30, 61, 62].

4) Промывки водой, во время которой с заготовок смываются частицы гидроокиси олова (IV), а на поверхности остаются адсорбированные частицы палладия [24].

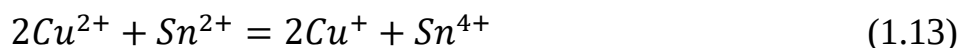
Однако, вышеприведенный механизм палладиевой активации представляется маловероятным, поскольку при приготовлении раствора активации с большим избытком SnCl_2 , весь палладий восстанавливается до атомарного, вследствие чего гидролиз соединений палладия на стадии 2 и его восстановление на стадии 3 невозможны.

При применении коллоидного активатора не происходит осаждение палладия на поверхность медной фольги, но распределение частиц по диэлектрическому материалу становится неравномерным, что увеличивает вероятность точечных непокрытий [63]. Из литературы известно, что для придания поверхности диэлектрика каталитической активности на ней должно быть адсорбировано как минимум $3,2 \cdot 10^{-6}$ моль/м² палладия [64]. По мнению авторов [65, 66], для достижения этого и улучшения степени покрытия деталей возможно увеличение концентрации палладия в растворе активации.

При длительной эксплуатации раствора активатора происходит накопление в нем нежелательных примесей за счет растворения оксидов с поверхности медной фольги соляной кислотой, содержащейся в растворе (уравнение 1.12).



Возможно также окисление двухвалентного олова, выступающего в растворе в качестве стабилизатора (уравнение 1.13).



При накоплении в растворе 1,3–1,4 г/л меди адсорбционная активность раствора уменьшается, и он теряет свое активирующее действие [3]. Объемное разрушение раствора активации начинается при уменьшении концентрации в нем SnCl_2 ниже 60–70% от исходного [30].

Из литературы известны реакции, протекающие в совмещенном растворе активации в процессе его эксплуатации (таблица № 1.3) [64].

Таблица 1.3 – Реакции, протекающие в совмещенном растворе активации

№	Реакция	ΔG^0 , кДж/моль	K_a
1	$Pd(II) + Sn(II) = Pd^0 + Sn(IV)$	-61,76	$5,9 \cdot 10^{10}$
2	$2Cu(II) + Sn(II) = 2Cu(I) + Sn(IV)$	-54,43	$3,1 \cdot 10^9$
3	$2Cu(I) + Sn(II) = 2Cu^0 + Sn(IV)$	3,67	0,23
4	$Cu(II) + Sn(II) = Cu^0 + Sn(IV)$	-26,44	$4,09 \cdot 10^4$
5	$2Cu(I) = Cu^0 + Cu(II)$	58,09	$7,4 \cdot 10^{-11}$
6	$4Cu(I) + O_2 + 4H^+ = 4Cu(II) + 2H_2O$	-286,40	$9,0 \cdot 10^{49}$
7	$2Sn(II) + O_2 + 4H^+ = 2Sn(IV) + 2H_2O$	-395,30	$8,7 \cdot 10^{68}$

Термодинамические характеристики реакции № 1 подтверждают возможность ее самопроизвольного протекания в растворе совмещенной активации. Реакции № 2 и № 5 обуславливают постоянный рост концентрации Cu (I) в растворе, что может привести к инициализации расходующей Sn (II) реакции № 3 и преждевременному выходу раствора из строя.

Как следует из представленных в таблице 1.3 уравнений реакций, в растворе активации интенсивно протекают процессы взаимопревращений различных форм меди с участием Sn (II), что приводит к преждевременному обеднению раствора и потери им функциональных свойств.

Снижение концентрации палладия в растворе активации происходит вследствие его адсорбции на поверхности диэлектрика, разбавления активирующего раствора и его постоянного уноса в процессе переноса заготовки печатных плат из одной ванны в другую.

Нестабильность, высокая оптическая плотность и каталитическая активность при исключительно малых концентрация палладия привели к возникновению различных теорий о природе оловянно-палладиевой системы совмещенного раствора активации. Выдвигались предположения, что активатор является комплексным, гетеровалентным комплексным, коллоидным и даже «полуколлоидным» раствором [67]. В случае коллоидных растворов, предлагались варианты, содержания в активаторе из металлического палладия, металлического

палладия, окружённого соединениями олова (IV) или даже палладиево-оловянного сплава [68, 69].

Большинство из этих теорий не нашли никаких подтверждений. Тем не менее, в научном сообществе до недавнего времени активно шла дискуссия о коллоидной или комплексной структуре активатора.

В патенте Чарльза Шиплея утверждалось, что раствор активатора представляет собой коллоидную систему [70]. Через несколько лет был опубликован ряд патентов, нацеленных на усовершенствование этой технологии. В них уже утверждалось, что растворы активации представляют собой истинные растворы, а их каталитическая активность объяснялась присутствием комплексных соединений различных стехиометрических композиций [71, 72].

Для объяснения коллоидной структуры активатора успешно использовались методы ультрацентрифугирования, электронной микроскопии и Мёссбауэровской спектроскопии [73, 74].

В противовес этому были представлены аргументы в пользу содержания в составе активатора каталитически активных комплексов вида $\text{SnPd}_7\text{Cl}_{16}$ и иных [75, 76].

В современных работах доминирует мнение о коллоидной структуре растворов активаторов [77, 78]. Согласно этим работам мицелла коллоидного раствора активатора состоит из 6–7 атомов палладия, вокруг которого образуется адсорбционный слой из катионов двухвалентного олова и хлорид-анионов (рисунок 1.7). Поскольку ядро мицеллы окружено комплексными анионами хлорида олова, вся частица заряжается отрицательно [79]. В пользу подобной структуры мицеллы говорят их исследования на сканирующем и просвечивающем электронных микроскопах [80]. Эти же исследования показывают, что размер мицеллы активатора составляет 10–50 нм.

В растворе активации двухвалентное олово играет роль восстановителя палладия и стабилизатора мицелл, предотвращая коагуляцию частиц металлического палладия. При этом необходим избыток хлоридов в растворе активатора для образования комплексного соединения олова.

Процесс приготовления раствора активации, зачастую, состоит из

нескольких последовательных стадий. Так, сначала, растворяют навеску хлористого палладия в избытке соляной кислоты. Известно, что полученные таким образом ионы различаются по структуре в зависимости от концентрации хлорид-ионов и pH среды [78, 81]. Представить их можно следующими уравнениями реакций (1.14–1.17):

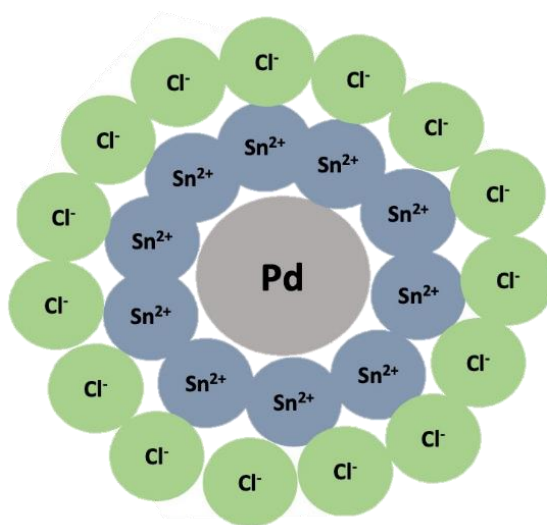
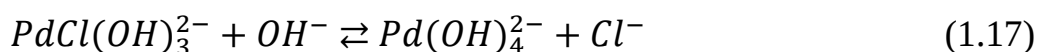
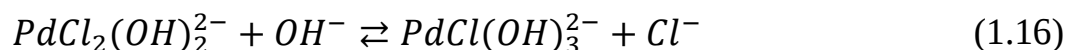
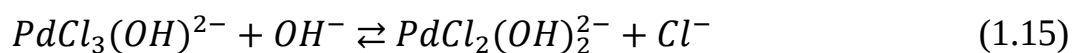
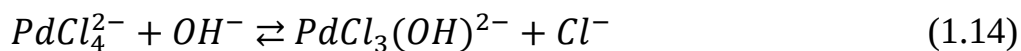


Рисунок 1.7 – Схематичное изображение структуры мицеллы коллоидного палладиевого активатора [56]

Увеличение концентрации хлорид-ионов и уменьшение pH приводит к смещению равновесия в реакциях в направлении дегидролиза. Учитывая, что растворы активации содержат большой избыток соляной кислоты и обладают $pH < 1$, можно с уверенностью сказать, что процесс формирования мицелл палладия начинается с растворения хлорида палладия $PdCl_2$ в соляной кислоте с образованием $PdCl_4^{2-}$ ионов [78, 82].

После растворения хлорида палладия в соляной кислоте, полученную смесь добавляют в раствор хлорида олова $SnCl_2$.

Чарльз Шиплей в 1960-х годах открыл, что смешение хлорида палладия (II) с избытком хлорида олова (II) с восстановлением палладия до его металлической формы приводит не к выпадению палладия в осадок, а к формированию

стабильного ярко окрашенного каталитически активного коллоидного раствора.

Пропорции, в которых смешивают эти два вещества, сильно влияют на протекающие химические реакции и их результат. Так, к примеру, смешение солей олова и палладия в мольной пропорции до 2:1 приводит к быстрому выпадению черного осадка металлического палладия; в пропорции от 30:1 до 60:1 происходит формирование ярко окрашенного раствора, быстро меняющего свои цвета в следующем порядке: красный – зеленый – синий – зеленый – красно-коричневый – молочно-коричневый [69]. Коммерчески доступные активаторы представляют собой стабильные красно-коричневые системы. Растворы других цветов менее эффективны как катализаторы химического осаждения металлов.

Процесс формирования мицелл активатора чувствителен к температуре его проведения. Так, например, при смешении растворов SnCl_2 и PdCl_2 в пропорции 50:1 при комнатной температуре происходит быстрое формирование зеленого раствора. Для формирования стабильного красно-коричневого раствора полученную смесь необходимо в течение продолжительного времени выдерживать при 60–90°C [67].

Достаточно хорошо исследован процесс формирования наночастиц палладия на углеволокне для нужд каталитической химии [83–85]. Известно, что при восстановлении хлорида палладия аскорбиновой кислотой происходит формирование наночастиц атомарного палладия. Этот процесс можно разделить на две стадии: 1) нуклеация частиц металлического палладия и 2) их автокаталитический рост [78, 86, 87]. Первая стадия медленная и зависит от температуры проведения процесса и ионной силы раствора. Вторая стадия протекает быстро и приводит к значительному росту размеров наночастиц, при этом скорость этого процесса во многом зависит от концентрации компонентов системы. Так, с увеличением концентрации Cl^- и ионной силы раствора наблюдается замедление процесса роста металлических наночастиц [88].

Процесс формирования мицелл коллоидного палладиевого активатора начинается с восстановления Pd^{2+} до его атомарной формы ионами Sn^{2+} , а заканчивается формированием «защитной оболочки» из двухвалентного олова и

хлорид-ионов вокруг металлической наночастицы. С учетом этого, можно сделать предположение о возможности воздействия на размер мицелл коллоидного палладиевого активатора путем изменения соотношения концентраций компонентов системы.

Коллоидные палладиевые активаторы характеризуются неравномерным распределением каталитически активных частиц на активируемой поверхности [63]. Это приводит к уменьшению скорости химического меднения и увеличению времени, необходимого для полной затяжки диэлектрической поверхности тонким слоем меди, появлению в нем дефектов и непрокрываний. По мнению авторов [50], добиться сплошности палладиевого слоя на поверхности диэлектрика можно, увеличив содержание драгоценного металла в растворах активации, но это значительно повышает их стоимость.

Добиться того же эффекта можно, уменьшив размеры мицелл палладиевого активатора без увеличения концентрации драгоценного металла в растворах, что должно привести к увеличению количества каталитически активных центров на активируемой поверхности. Можно предположить, что большее количество каталитических активных частиц, адсорбирующихся на поверхности диэлектрического материала, увеличит сплошность формируемого покрытия.

На современном рынке представлено большое количество различных растворов коллоидной палладиевой активации. Одним из них является раствор Circuposit Catalyst 3344, используемый в технологии химического меднения немецкой фирмы Shipley. Раствор предназначен для химической металлизации широкого спектра диэлектрических материалов. Рабочая температура процесса активации составляет 40°C, продолжительность обработки 4–5 минут. Концентрация PdCl_2 в растворе составляет 240 мг/л [89].

Составы растворов коллоидной палладиевой активации различных производителей представлены в таблице 1.4.

В качестве восстановителя для хлорида палладия может выступать аскорбиновая кислота (полное восстановление палладия происходит при pH 3–4, что открывает возможности для создания менее кислых систем коллоидной

активации), тринатрий цитрат, бромид цетилтриметиламмония, диметиламинборан или гидразин [78, 91].

Таблица 1.4 – Примеры коммерчески реализуемых растворов коллоидной палладиевой активации, их составы и рабочие параметры

Компонент	Патентообладатель					
	Enthone [65]	Enthone [66]	T.I.I. [90]	Kiyoshi Okabayashi [67]	BYD Company Limited [68]	Связь инжиниринг [69]
	Концентрация, г/л					
PdCl_2	0,72	0,4	1,9	0,35	0,05	0,015–0,03%
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	45	20	82	17,5	0,1	3,5–4,5%
HCl	46	20	25	–	22	–
NaCl	290	200	–	350	–	0,4–1%
Резорцин	4,5	–	–	–	–	–
$\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	–	–	14	–	–	–
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	–	–	340	–	–	0,01–0,03%
Ванилин	–	–	–	0,55	–	0,2–0,4%
Глиоксиловая кислота	–	–	–	–	0,962	–
Изопропанол	–	–	–	–	12	–
Мочевина	–	–	–	–	50	–
t, °C	45	45	60–65	45	15–40	40–45
τ, мин	10	5	3–5	8	1–5	5–6

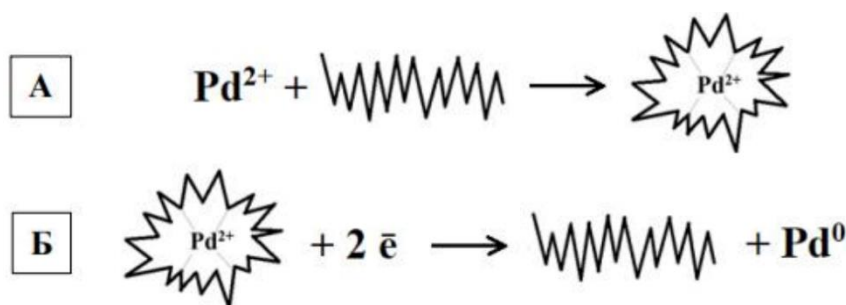
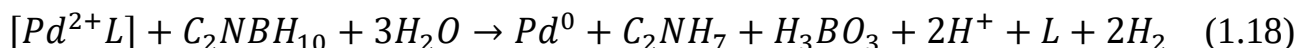
1.4.2.4.2 Комплексный палладиевый активатор

Комплексные активаторы представляют собой щелочные растворы, содержащие комплексные соединения двухвалентного палладия с органическим хелатообразующим лигандом.

По мнению авторов [56], ион палладия со всех сторон окружен фрагментами органической молекулы (рисунок 1.8 А). За счет того, что палладий связывается в комплексное соединение, его окислительно-восстановительный потенциал значительно снижается и реакция контактного замещения затормаживается.

Механизм активации поверхности диэлектрика следующий:

- Адсорбция комплексных частиц на поверхности.
- Восстановление, в процессе которого комплексное соединение разрушается и палладий переходит в металлическую форму (рисунок 1.8 Б). В качестве восстановителей чаще всего используют гипофосфит калия, боран диметиламина, натрия боргидрид и т.д. Восстановление палладия бораном диметиламина происходит по уравнению 1.18:



А – образование комплекса; Б – разрушение комплекса

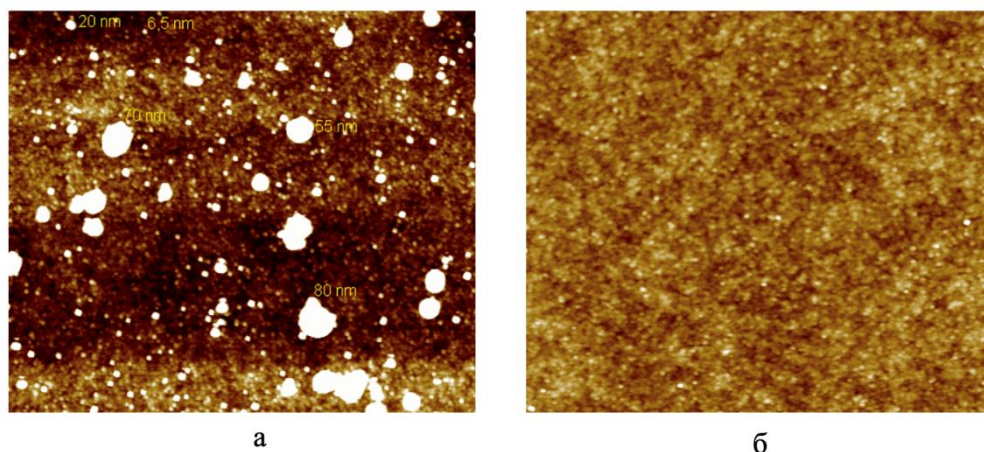
Рисунок 1.8 – Хелатный комплекс палладия в ионном растворе активатора [56]

Компанией Atotech Deutschland GmbH разработан комплексный активатор, обладающий удовлетворительными адсорбционными свойствами, а также равномерным распределением ионов палладия на активируемой поверхности диэлектрика. В качестве восстановителя используется диметиламиноборан. Активация проводится в течение 4 минут при температуре 40°C [92].

В патенте [93] авторы описывают состав комплексного активатора. В качестве источников ионов палладия используется хлорид палладия концентрацией 0,1–5,0 г/л, а в качестве комплексообразователя предлагается использовать 4-аминопиридин, 2-аминопиридин или 4-диметиламинопиридин. По мнению авторов, мольное соотношение концентраций ионов палладия и комплексообразователя должно находиться в диапазоне 1:10–1:20. В качестве восстановителя могут быть использованы аминобораны, гидрид бора, гипофосфиты.

Комплексные растворы активации, в сравнении с коллоидными, имеют ряд преимуществ. Благодаря своей олигомерной структуре, они проявляют высокое сродство со многими материалами, используемыми в производстве ПП.

Распределение палладия по поверхности диэлектрика при обработке в растворе комплексной активации более равномерное, поскольку частицы палладиевого олигомерного комплекса значительно меньше, чем коллоидные частицы (рисунок 1.9). Кроме того, комплексные активаторы обладают более высокой стабильностью, а также не чувствительны к окислению [94].



а – после обработки в коллоидном активаторе; б – после обработки в комплексном активаторе

Рисунок 1.9 – Распределение палладия по поверхности диэлектрика [94]

1.4.2.5 Химическое меднение

Химическое меднение – сложный автокаталитический окислительно-восстановительный процесс. На начальном этапе центрами кристаллизации является атомарный палладий, а далее – осадившиеся на поверхности диэлектрика кристаллы меди катализируют дальнейшее осаждение, и процесс протекает самопроизвольно [3, 95].

Химическое меднение приобрело наибольшее распространение в производстве ПП за счет возможности получения покрытий одинаковой толщины до 1 мкм, нанесения материала даже в глубокие и глухие отверстия [96–99].

1.5 Выводы из обзора литературы

1. Подготовка поверхности диэлектрика перед химическим меднением является одним из основных этапов в производстве ПП, определяющих качество готовой продукции.

2. Подготовка поверхности заготовок ПП к металлизации включает в себя технологические процессы очистки-кондиционирования, микротравления, преактивации, активации (коллоидная/комплексная), постактивации (ускорение/восстановление).

3. Российских разработок композиций для подготовки поверхности перед химическим меднением отверстий печатных плат, удовлетворяющих современным требованиям по технологическим характеристикам (скорость осаждения химического покрытия, ресурс и стабильность растворов), так и свойствам покрытий (прочность сцепления с основой, сплошность) не существует.

4. Российские производители вынуждены использовать дорогостоящие зарубежные композиции для обработки поверхности в производстве ПП при наличии серьезных санкционных рисков и отсутствия возможности оперативного получения этих композиций.

5. Экономическая целесообразность разработки отечественных технологий обработки поверхности заготовок ПП заключается в возможности снижения себестоимости производства, сокращения логистических и складских расходов, повышения конкурентоспособности отечественной продукции.

6. Производственные преимущества будущей разработки: обеспечение независимости от зарубежных поставок, возможность оперативного внесения корректировок в процесс обработки поверхности заготовок ПП, адаптация технологии под отечественные материалы и оборудование.

7. Стратегическая важность разработки композиций для обработки поверхности заготовок ПП заключается в создании технологической независимости в критически важном сегменте производства.

8. Наряду с очищающими компонентами в состав раствора очистки-

кондиционирования ПП включают т.н. кондиционирующие компоненты, которые, как предполагается, адсорбируясь на поверхности диэлектрика, нейтрализуют ее отрицательный заряд или меняют его на положительный. Однако сведения об экспериментальном подтверждении факта перезарядки поверхности диэлектрика на данной стадии обработки ПП в литературе отсутствуют.

Преимуществами щелочных растворов очистки-кондиционирования являются высокая смачиваемость ими диэлектрика, что весьма значимо для проникновения раствора в отверстия малого диаметра.

Основными компонентами щелочного раствора являются:

- аминспирты (моноэтаноламин, триэтаноламин и т.д.),
- неионогенные и катионактивные ПАВ.

Рекомендуемые параметры процесса: t 35–60°C, τ 4–10 мин.

9. Основными компонентами раствора микротравления являются:

- персульфат щелочного металла либо перекиси водорода;
- серная кислота;
- стабилизатор (ингибитор коррозии меди).

Рекомендуемые рабочие параметры процесса: t 35–40°C, τ 1,5–3,0 мин.

10. Основными компонентами раствора коллоидной палладиевой активации являются:

- источник ионов палладия (сульфат или хлорид палладия),
- источник ионов Sn (II) ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
- источник хлорид-ионов (HCl или NaCl).

Рекомендуемые рабочие параметры процесса: t 40–50°C, τ 4–5 мин.

11. Основными компонентами раствора комплексного активатора являются:

- источник ионов палладия (хлорид или сульфат палладия),
- хелатообразующий лиганд,
- гидроксид щелочного металла (натрия, калия),
- буферизирующая добавка.

Рекомендуемые параметры процесса: t 30–55°C, τ 4–5 мин.

Глава 2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Объекты исследования

В качестве образцов использовали пластины (тест-купоны) фольгированного и нефольгированного диэлектрика FR-4 (композиционный материал на основе эпоксидной смолы, армированной стекловолокном) с набором отверстий различного диаметра от 0,2 до 1,0 мм (рисунок 2.1) [100]. Учитывая потребности и программы современных производств были использованы тест-купоны с аспектным отношением (отношение толщины платы к диаметру наименьшего из металлизированных отверстий) равным 10:1.

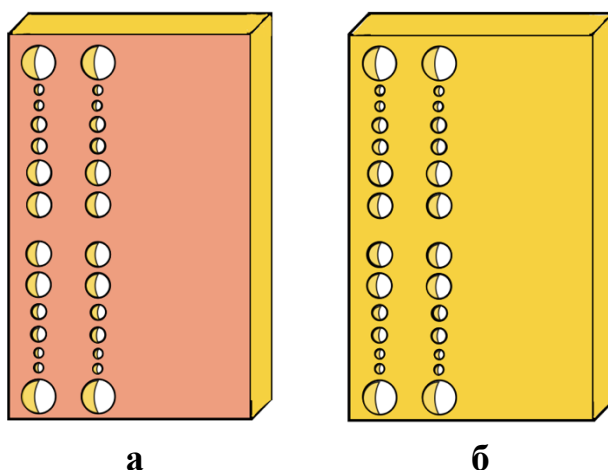


Рисунок 2.1 – Исходные образцы фольгированного (а) и нефольгированного (б) диэлектрика FR-4

В качестве объектов сравнения были выбраны наиболее распространенные на отечественном рынке зарубежные аналоги композиций для процесса химической металлизации отверстий печатных плат компаний J-Kem International и Room&Naas. Приготовление составов зарубежных растворов очистки-кондиционирования, микротравления, преактивации, активации, ускорения и химического меднения производили в соответствии с технологическими инструкциями на применение соответствующих рабочих растворов. Последовательность стадий и параметры обработки зарубежного процесса химического меднения Circuposit компании Room&Naas представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Стадии процесса химического меднения Circuposit

№ п/п	Название операции	Параметры процесса
1	Очистка-кондиционирование Circuposit 3323A [101]	t 40–50°C и τ 4–6 мин механическое перемешивание
2	Промывка в проточной дистиллированной воде	τ 2–4 мин
3	Микротравление Circuposit Etch 3330 [102]	t 17–25°C и τ 2–3 мин механическое перемешивание
4	Промывка в проточной дистиллированной воде	τ 2–4 мин
5	Преактивация Circuposit Pre-Dip 3340 [103]	t 25–30°C и τ 0,5–1,0 мин механическое перемешивание
6	Активация Circuposit Catalyst 3344 [89]	t 40–45°C и τ 4–5 мин механическое перемешивание
7	Промывка в проточной дистиллированной воде	τ 5 мин
8	Химическое меднение Circuposit Electroless Copper 3350-1 [104]	t 43–52°C и τ 25 мин воздушное и механическое перемешивание
9	Промывка в проточной дистиллированной воде	τ 2–4 мин

2.2 Приготовление растворов

2.2.1 Приготовление раствора очистки-кондиционирования

Лабораторный стакан заполняли дистиллированной водой на 75% от объёма. При непрерывном перемешивании добавляли необходимые количества растворов ПАВ и кондиционирующих компонентов. После полного растворения компонентов объем раствора доводили водой до 1 л.

2.2.2 Приготовление раствора микротравления

Лабораторный стакан заполняли дистиллированной водой на 75% от объёма. При непрерывном механическом перемешивании медленно добавляли

необходимое количество серной кислоты, растворов окислителей и сульфата меди пятиводного. После полного растворения компонентов объем раствора доводили водой до 1 л.

2.2.3 Приготовление концентрата коллоидного активатора

Концентрат коллоидного палладиевого активатора готовили путем смешивания расчетных количеств растворов компонентов в 37% HCl.

Рабочий раствор коллоидного активатора готовился путем разбавления концентрата в 100 раз в подкисленном 24% растворе хлорида натрия, содержащего стабилизирующую добавку 4 г/кг.

2.2.4 Приготовление концентрата комплексного активатора

При непрерывном перемешивании в 37% HCl добавляли PdCl_2 . Далее в полученный раствор добавляли хелатообразующий компонент, предварительно растворенный в 200 мл воды. Затем медленно добавляли растворенный в 200 мл воды гидроксид щелочного металла (K, Na). После чего к раствору добавляли буферирующую добавку, растворенную в 400 мл воды. Объем раствора доводили до 1 л, нагревали до 50–60°C и выдерживали при этой температуре в течение 2 часов.

Рабочий раствор комплексного активатора готовили путем разбавления концентрата в 5 раз.

2.3 Оценка качества очистки и кондиционирования поверхности

2.3.1 Определение краевого угла смачивания

Для унифицированности (стандартизации) поверхности фольгированного диэлектрика и обеспечения воспроизводимости результатов измерения краевого угла смачивания разработали специальную технологию подготовки исходной поверхности образцов перед нанесением загрязнений и испытаниями моющей

способности раствора очистки-кондиционирования.

Подготовку исходной поверхности фольгированного диэлектрика осуществляли в несколько стадий:

1. *Обезжиривание* проводили в растворе 10% гидроксида натрия в течение 2 минут при 60–65°C и наложении ультразвука частотой 40 кГц, мощностью 120 Вт.

2. *Промывка*. После обезжиривания проводили трехстадийную промывку образцов фольгированного диэлектрика в дистиллированной воде. Первую стадию проводили окунанием в стакан с горячей дистиллированной водой при 60°C в течение 30 сек. Затем проводили двухстадийную промывку в стаканах с дистиллированной водой при температуре 20°C с последовательным окунанием в течение 20 сек в каждый из них.

3. *Сушка*. Для удаления остатков влаги после стадии промывки проводили сушку обдувом воздуха при комнатной температуре.

4. *Травление*. Образец обрабатывали в растворе 35% азотной кислоты в течение 30 сек при комнатной температуре. Перемешивание осуществляли с помощью магнитной мешалки.

5. *Промывка*. После обработки в растворе азотной кислоты проводили двухстадийную проточную промывку в дистиллированной воде в течение 20 сек.

6. *Сушка*. Финишную сушку поверхности образцов проводили обдувом воздуха при комнатной температуре.

Перед испытаниями образцы фольгированного диэлектрика опускали в 5% спиртовой раствор вазелинового масла. После извлечения образцов и полного высыхания спирта образцы обрабатывались в растворе очистки-кондиционирования, далее промывались в дистиллированной воде, обдувались сжатым воздухом до высыхания.

Критерием оценки гидрофильности поверхности служил краевой угол смачивания. Краевой угол смачивания поверхности до и после очистки поверхности измеряли на гониометре ЛК-1, принцип действия которого основан на получении изображения капли на исследуемом материале с помощью цифровой видеокамеры (Levenhuk C310 NG), экспортировании полученного изображения на

компьютер и определении краевого угла смачивания методом касательной при помощи программного обеспечения DropShape.

Поверхность считали отмытой от гидрофобных загрязнений в том случае, когда величина краевого угла смачивания на отмытой поверхности совпадала с величиной краевого угла смачивания на исходной (подготовленной по вышеуказанной технологии) поверхности образца фольгированного диэлектрика.

2.3.2 Определение смачиваемости поверхности

Смачиваемость поверхности (сплошность водяной плёнки) определяли согласно ГОСТ 23770-79 п. 3.1 [1]. Заготовку, предварительно обработанную по п. 2.3.1 и загрязненную в 5% спиртовом растворе вазелинового масле, после обработки в растворе очистителя, смачивали в дистиллированной воде и выдерживали под углом 60°. Если плёнка воды сохранялась сплошной в течение 1 мин, подготовку считали удовлетворительной.

2.3.3 Измерение ζ -потенциала стекловолокна

Измерение ζ -потенциала частиц измельчённого стекловолокна, обработанных в растворах кондиционирования, проводили с помощью анализатора частиц Anton Paar Litesizer 500. Определение заряда основано на электрофоретической подвижности частиц с использованием эффекта Доплера.

Стеклоткань марки 1080 измельчали на бисерной мельнице фирмы Вилитек ВМ6 Pro с использованием шариков диаметром 0,4 см из диоксида циркония при скорости вращения 400 об/мин в течение 5 мин.

Суспензию измельченного стекловолокна последовательно фильтровали на двух бумажных фильтрах с размерами пор 8–12 мкм и 2–3 мкм. Осадок, оставшийся на фильтре с меньшим диаметром пор, собирали, промывали большим объемом воды и просушивали. 10 г полученной фракции помещали в раствор кондиционирования и

перемешивали в течение 1 минуты при температуре раствора 55°C.

После обработки в растворе кондиционирования частицы отфильтровывали на бумажном фильтре с помощью колбы Бунзена и воронки Бюхнера.

Отфильтрованный осадок помещали в 50 мл 10 mM раствора KCl и перемешивали до образования суспензии.

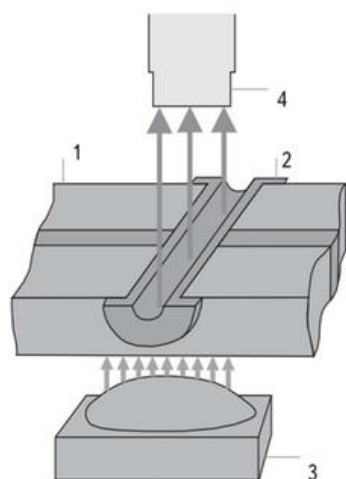
Полученную суспензию с помощью дозатора отбирали и помещали в измерительную кювету для проведения измерений заряда при следующих параметрах: заданная температура 21°C, приближение Smoluchowski, фактор Генри 1,5, максимальное напряжение 200 V, максимальное количество циклов 1000.

Под воздействием электрического поля прибора частицы в кювете перемещались со скоростью, зависящей от их дзета-потенциала, массы, гидродинамического диаметра частицы, вязкости среды. На основании этих данных прибор производил расчет ζ -потенциала частиц [105, 106, 107].

2.3.4 Оценка качества кондиционирования

Кондиционирование поверхности отверстий печатных плат производится с целью исключения дефектов химического медного покрытия в виде непокрытия отдельных участков, на которых расположено оголенное при сверлении стекловолокно.

Для определения качества химического медного покрытия использовали метод «звездное небо» – контроль сплошности слоя химической меди с применением подсветки (Backlight test) [99, 108]. Данный метод заключается в проверке светопроницаемости стенки отверстия (рисунок 2.2). Полученные образцы разрезались таким образом (рисунок 2.3), чтобы одна линия разреза проходила «...через середину ряда отверстий (линия А), а другая находилась в двух или трех миллиметрах от края отверстия (линия Б)...» [99].



1 – диэлектрик, 2 – медь,
3 – источник света, 4 – микроскоп
Рисунок 2.2 – Метод контроля
с применением подсветки [99]

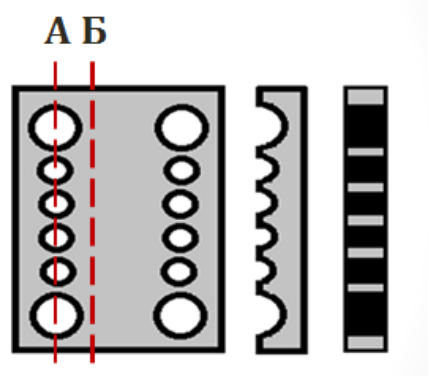


Рисунок 2.3 – Образец в разрезе,
где А, В – линии разреза [99]

Далее образцы подвергались осмотру с помощью микроскопа ЛОМО МЕТАМ РВ-21 при увеличении $\times 80$. При этом образцы освещались сзади светодиодной лампой мощности 10–20 Вт, за счет чего все образовавшиеся в результате процесса металлизации пустоты превращались в светящиеся точки на темном фоне (рисунок 2.4).

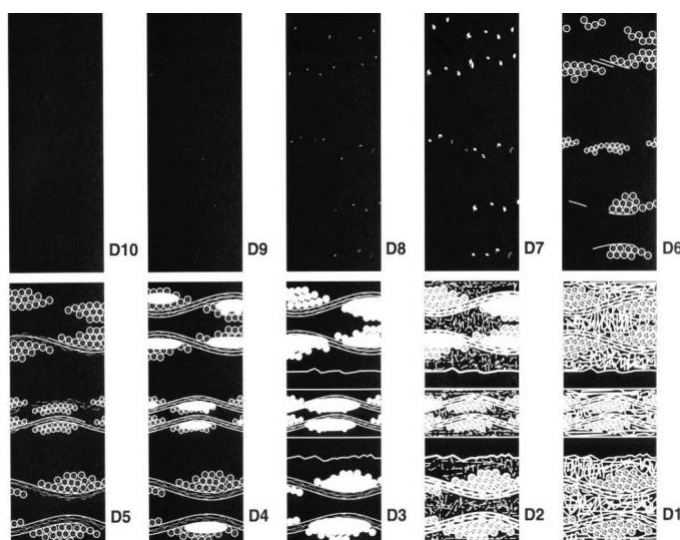


Рисунок 2.4 – Десятибалльная шкала оценки сплошности химического покрытия по методу «звездное небо» [106, 107, 108]

Качество покрытия после химической металлизации оценивалось по следующим критериям:

- D10 – отличное (отверстие совершенно черного цвета);

- D9, D8 – очень хорошее (наблюдаются отдельные микроскопические точки);
- D7 – удовлетворительное (небольшое количество маленьких пустот);
- D6–D4 – плохое (покрытие частично отсутствует, волокна стеклоткани полностью открыты, пористая металлизация на эпоксидной смоле);
- D3–D1 – очень плохое (слабое покрытие или отсутствие покрытия вовсе) [99, 109, 110, 111].

2.4 Оценка качества микротравления фольгированного диэлектрика

2.4.1 Определение скорости травления фольгированного диэлектрика

Скорость травления определяли гравиметрическим методом. Образцы медной фольги размером 2,0х2,5 см, предварительно обработанные в растворе очистки-кондиционирования, высушивали и взвешивали на аналитических весах до и после стадии микротравления. Скорость травления (мкм/мин) рассчитывали по формуле 2.1:

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

где $\Delta m = (m_1 - m_2)$ – разность масс образца до (m_1) и после (m_2) травления его поверхности, г;

ρ – плотность меди, г/см³;

S – площадь образца, см²;

τ – продолжительность обработки, мин [112, 100].

2.4.2 Исследование микрорельефа медной поверхности

Микрорельеф поверхности медной фольги до и после стадии микротравления изучали с помощью конфокального лазерного микроскопа OLYMPUS LEXT OSL 4100. Фотографии были получены при увеличении х2147. Степень шероховатости оценивали по параметрам Ra (среднее арифметическое из

абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины) и R_z (сумма средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов профиля и глубин пяти наибольших впадин профиля в пределах базовой длины) [110], для устранения шумов и выбросов при обработке данных и получения качественного изображения использовали линейный и двухступенчатый фильтры Гаусса со значениями накладываемых фильтров $\lambda_c = 5$ мкм и $\lambda_c = 0,5$ мкм.

2.5. Определение времени полной затяжки поверхности диэлектрика медным слоем

Для определения времени полного заращивания активированной поверхности диэлектрика химическим медным слоем через каждые 5 секунд один из образцов (тест-купонов) извлекали из раствора химического меднения, промывали, высушивали и определяли электрическое сопротивление медненной поверхности (по п. 2.5.1 Методики экспериментов), а также светопроницаемость (по п. 2.5.2 Методики экспериментов). За время полного заращивания принимали время, за которое сопротивление поверхности диэлектрика в процессе химического меднения снижалось до 5 Ом, а светопроницаемость падала до 0%. При таких значениях указанных показателей цвет покрытий, выраженный в трехмерных координатах (п. 2.5.3 Методики экспериментов) соответствует следующим значениям координат $L^* 29,75$, $a^* -0,17$ и $b^* -2,48$.

2.5.1 Определение электрического сопротивления медненной поверхности

Электрическое сопротивление поверхности диэлектрика в процессе химического меднения измеряли с помощью омметра «ВИТОК». Принцип работы прибора основан на измерении сопротивления методом амперметра-вольтметра при протекании через контролируемый объект постоянного измерительного тока. Измерение осуществляется по четырёхпроводной схеме. Предусмотрены защита входных цепей от ЭДС самоиндукции и отбор тока, накопленного за счёт

индуктивности объекта контроля по окончании измерения [110].

2.5.2 Определение светопроницаемости медненной поверхности

Измерение светопроницаемости (T_g) медненной поверхности проводили с помощью автономного спектрофотометра X-rite серии ci6x со сферической геометрией начального уровня в режиме «opacity». Значения показателя светопроницаемости T_g измеряли в диапазоне от 0 до 100 %, где 0 – полностью непрозрачный объект, а 100 – светопроницаемость нефольгированного диэлектрика.

Прозрачность материала определяется общим световым потоком, прошедшим через образец, который состоит из света, прошедшего в прямом направлении, и некоторой части света, которая отклоняется от прямого направления, т.е. рассеивается. В зависимости от характера рассеивания света различают чёткость (узкий угол рассеивания) и мутность (широкий угол рассеивания) образца.

Луч света проходит через образец и попадает в интегрирующую сферу. Внутренняя поверхность сферы равномерно покрыта матовым белым материалом для обеспечения идеального рассеивания. Детектор в сфере измеряет полный коэффициент пропускания и мутность. Кольцевой датчик, установленный на выходном отверстии сферы, измеряет четкость. Далее с помощью счетной электроники автоматически рассчитывается светопроницаемость образца в процентах [110, 115].

Опытным путем было установлено, что при достижении светопроницаемости $\sim 0\%$, достигается сопротивление металлизированной поверхности диэлектрика, измеренное омметром «ВИТОК», не более 5 Ом. Такие значения электросопротивления реализуются при полном заращивании поверхности диэлектрика слоем химической меди. Это было подтверждено определением отклонений цветовых характеристик ($L^*a^*b^*$) диэлектрика с химическим медным покрытием от цветовых характеристик исходного нефольгированного диэлектрика помощью спектрофотометра.

2.5.3 Определение цветовых характеристик медненной поверхности

Измерение цветовых характеристик проводили с помощью автономного спектрофотометра X-rite серии ci6x методом CIELAB, который выражает цвет в трёхмерных координатах L^* , a^* и b^* , где L^* – яркость. Значение $L^* = 0$ означает, что свет не отражается от образца (полностью чёрный), а $L^* = 100$ означает, что весь падающий свет отражается (полностью белый). Координата a^* – мера интенсивности зелёного (отрицательного) или красного (положительного) компонента спектра в диапазоне от -120 до $+120$ усл. ед., b^* – мера интенсивности синего (отрицательного) или жёлтого (положительного) компонента в диапазоне от -120 до $+120$ усл. ед.

Цвет образца определяется путём построения точки в трёхмерном пространстве в этих координатах (рисунок 2.5).

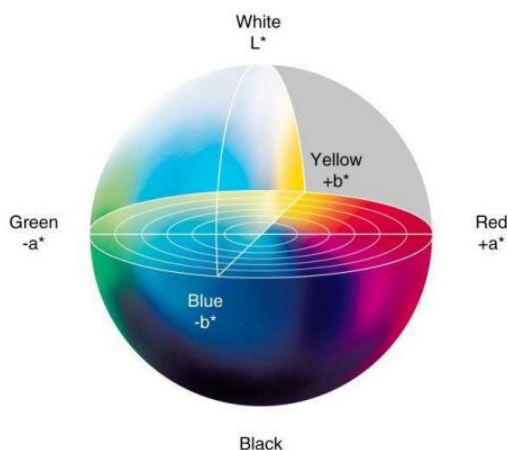


Рисунок 2.5 – Трёхмерная (L^* , a^* , b^*) координатная система цветовых характеристик [110]

Значения L^* , a^* и b^* образца получают в виде прямых показаний с помощью автономного спектрофотометра со сферической геометрией начального уровня X-rite серии ci6x (рисунок 2.6). Прибор оснащён искусственным источником света – газонаполненной вольфрамовой лампой, которая имитирует естественный свет, и фотодиодами в качестве датчиков. Спектрофотометр использует диффузное (рассеянное) освещение измеряемого образца и потому хорошо работает при измерении цвета на различных высокоотражающих поверхностях.

При сравнении с эталонным цветом автоматически рассчитывается

цветоразличие в координатах Lab и в процентах [110, 115].

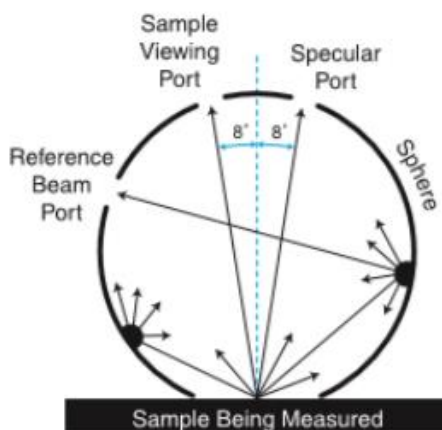


Рисунок 2.6 – Схема устройства сферического спектрофотометра [110]

Исходному цвету нефольгированного диэлектрика соответствуют характеристики: $L^* 71,42$; $a^* -9,36$; $b^* 47,91$, а цвету медной поверхности диэлектрика со слоем химической меди: $L^* 29,75$; $a^* -0,17$; $b^* -2,48$.

2.6 Определение интенсивности спектральных линий палладия на поверхности диэлектрика

Количество палладия, адсорбировавшегося на поверхности диэлектрика после обработки в растворах активации, оценивали с помощью энергодисперсионного спектрометра Shimadzu EDX-7000. Метод основан «...на зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции химического элемента от его содержания на исследуемой 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...» [110].

2.7 Определение гидродинамического диаметра мицелл коллоидного палладиевого активатора

Гидродинамический диаметр мицелл коллоидного палладиевого активатора

определяли с помощью анализатора частиц Anton Paar Litesizer 500 методом динамического рассеяния света. Метод основан на анализе быстро меняющихся временных флуктуаций интенсивности рассеянного света, которые происходят из-за случайного броуновского движения или диффузии частиц, находящихся в жидкости во взвешенном состоянии. Для определения размеров частиц суспензии сквозь исследуемый образец пропускают пучок лазерного света (λ 660 нм), который частично рассеивается твердыми частицами. Быстро меняющуюся интенсивность рассеянного света, создаваемую движущимися взвешенными частицами, измеряют под углом 90° к кювете. Полученные данные о рассеянной интенсивности используют для вычисления автокорреляционной функции интенсивности, которая представляет собой простую экспоненциальную функцию затухания во времени для частиц одного размера. При суммировании экспоненциальных функций затухания во времени представителей каждого из установленных размеров частиц можно (с использованием уравнения Стокса-Эйнштейна и правил классического рассеяния света) получить данные о распределении гидродинамических диаметров частиц. Особенностью измерения частиц методом динамического светорассеяния является то, что определяется так называемый гидродинамический диаметр. Этот гидродинамический диаметр указывает на размер сферы, которая обладает такими же диффузионными свойствами, как движущаяся реальная частица [106, 113, 116].

Перед проведением измерения исследуемый образец разбавляли в тысячу раз дистиллированной водой и помещали в кювету из поликарбоната. Кювета устанавливалась в анализатор размеров частиц с регулируемой температурой среды, после чего устанавливали детектор рассеянного света под углом 90° относительно стенки кюветы и выполняли измерения.

2.8. Определение каталитической активности растворов активации

Каталитическую активность рабочих растворов палладиевой активации оценивали как время полной затяжки диэлектрика химическим медным покрытием, которое определяли по п. 2.5 Методики экспериментов.

Предварительная подготовка поверхности образцов и химическое меднение ПП осуществлялась по технологии Circuposit компании Room&Naas, стадии и параметры которой указаны в таблице 2.1. Более каталитически активным считался тот раствор палладиевой активации, обработка в котором приводила к уменьшению времени затяжки образцов диэлектрика.

2.9 Определение ресурса растворов активации

Ресурс рабочего раствора палладиевой активации определяли по его устойчивости к накоплению ионов Cu^{2+} . Для этого в исследуемом растворе увеличивали концентрацию сульфата меди и фиксировали начало процесса разложения раствора.

2.10 Определение стабильности растворов коллоидной активации

Стабильность рабочего раствора коллоидного активатора определяли в ходе ускоренных испытаний, для чего пробу исследуемого раствора помещали в закрытую тару и нагревали до 80°C . Стабильность раствора оценивали как время до потери им окраски и выпадения темного осадка (металлического палладия).

Глава 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Описание объектов исследования

Современная типовая технология подготовки поверхности ПП к непрямой металлизации (рисунок 3.1) включает стадии очистки-кондиционирования, микротравления и палладиевой активации [1, 8].

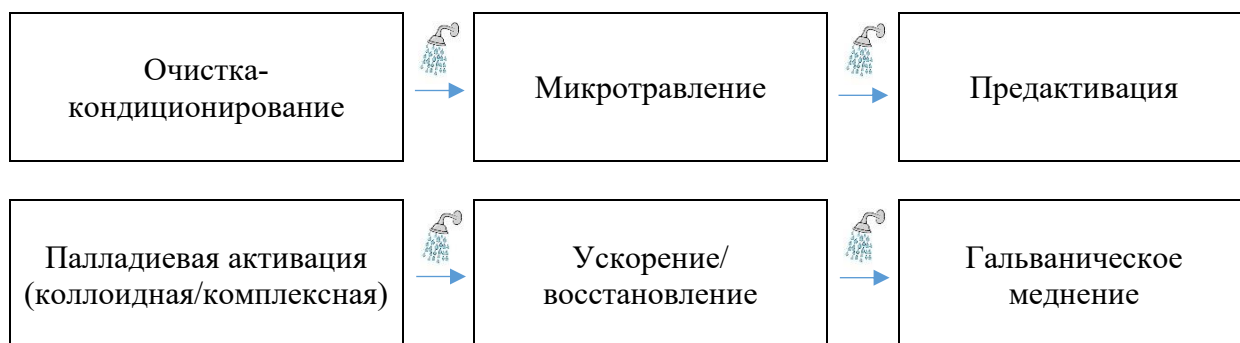


Рисунок 3.1 – Технологическая схема непрямой металлизации отверстий МПП [14]

Качество химического медного покрытия во многом определяется стадией палладиевой активации, которая в свою очередь зависит от процессов очистки-кондиционирования, микротравления, преактивации, ускорения/восстановления.

Технологически наиболее сложной и ответственной является стадия палладиевой активации.

3.2 Разработка процесса палладиевой активации

Палладиевая активация – одна из важнейших операций в технологии химической металлизации, поскольку неполадки на этой операции – причина возникновения таких критичных для надежности печатной платы дефектов, как непрокрытия отверстий.

Поскольку на начальной стадии процесса химического меднения восстановление меди реализуется только на катализаторе, очень важно обеспечить достаточное его количество на диэлектрической подложке, а также равномерность его распределения по поверхности.

Кроме того, подготовка к металлизации должна обеспечить адгезию химического медного покрытия к медной поверхности ТПП внешних слоёв, а также к медным поясам в отверстиях МПП.

В современной мировой практике для палладиевой активации поверхности отверстий ПП используют, в основном, коллоидные активаторы (рисунок 3.2а) и, наряду с ними, все большее применение находят комплексные ионные активаторы (рисунок 3.2б).

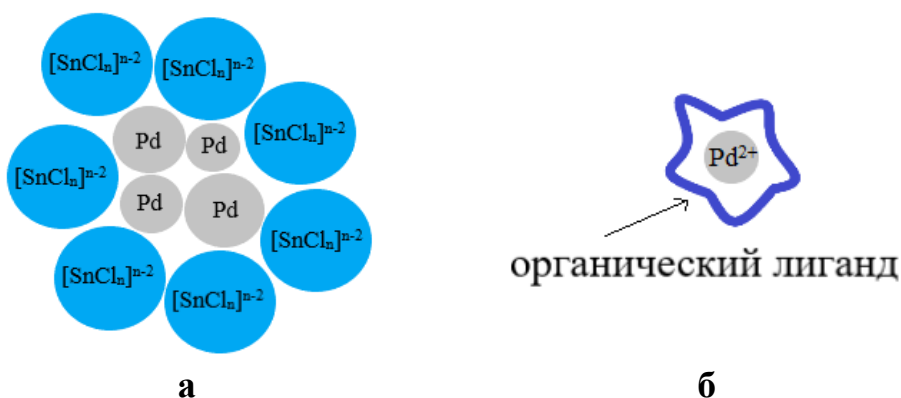


Рисунок 3.2 – Схематическое изображение структуры частиц палладиевого активатора

Растворы коллоидной активации представляют собой золь частиц атомарного палладия, на которых адсорбируются отрицательно заряженные хлоридные комплексы $[\text{SnCl}_n]^{n-2}$, образующиеся в присутствии большого избытка хлорид-анионов в растворе, в результате чего формируется отрицательно заряженная мицелла.

Отрицательно заряженные мицеллы отталкиваются друг от друга и равномерно распределяются по всему объему раствора. В результате коллоидный раствор приобретает агрегативную устойчивость (стабильность).

В растворах комплексного активатора палладий присутствует в виде комплексных ионов Pd^{2+} с хелатообразующими органическими лигандами. Реакция контактного замещения на медных участках активируемой при использовании комплексных активаторов поверхности в этом способе активирования не протекает, поскольку ионы Pd^{2+} связаны в прочный комплекс с органическим лигандом. В процессе активации происходит селективная адсорбция комплексов палладия на поверхности диэлектрика, к которому молекулы органического

лиганда имеют большее сродство, чем к медной поверхности. На следующей стадии платы обрабатывают в растворе восстановителя, в котором ионы Pd^{2+} восстанавливаются до металла.

3.2.1 Коллоидный палладиевый активатор

В качестве объектов исследований были выбраны растворы коллоидной палладиевой активации, описанные в российском отраслевом стандарте (таблица 3.1), различающиеся составом и температурой смешиваемых при приготовлении компонентов. Для приготовления растворов активаторов во всех приведенных в стандарте вариантах рекомендуется оловосодержащий раствор медленно приливать к раствору хлористого палладия, после чего выдерживать определенное время (от 0,25 до 15 ч) при заданной температуре. Можно предположить, что при смешении компонентов происходит восстановление Pd^{2+} , после чего на частицах палладия адсорбируются ионы $[\text{SnCl}_n]^{n-2}$, выступающие в качестве стабилизатора палладия, предотвращающего выпадение частиц металлического палладия в виде осадка вследствие коагуляции и седиментации.

Таблица 3.1 – Составы растворов коллоидной палладиевой активации по ОСТ 107.460092.004.01-86 [2]

Компонент	Состав № 1	Состав № 2	Состав № 3
	Концентрация, г/л		
PdCl_2	0,3–1,0	0,2–0,5	0,8–1,0
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50–60	10–15	35–45
$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,8–8,5	–	3,5–4,0
HCl	45–50	20–25	110–130
NaCl	170–175	190–200	–
$\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	–	65–70	–

Исследована зависимость стабильности и скорости заращивания для нескольких партий активатора состава № 2 (таблица 3.1), приготовленных с соблюдением всех требований стандарта.

В ходе экспериментов было обнаружено, что такие функциональные характеристики активатора, как стабильность и скорость заращивания

обработанной в нем поверхности диэлектрика слоем химической меди заметно различаются у *разных образцов* одного и того же активатора, приготовленных с соблюдением всех требований стандарта для *данного варианта* приготовления.

Возможно, невоспроизводимость функциональных характеристик разных образцов активатора связана с небольшими различиями (в пределах рекомендаций стандарта) в скорости приливания и перемешивания растворов компонентов активатора.

По-видимому, от параметров процесса приготовления активатора зависит размер мицелл формирующейся коллоидной системы, который, в свою очередь, влияет на функциональные характеристики активатора. В литературе отсутствуют сведения о влиянии параметров процесса приготовления на размер частиц коллоидного активатора, а также о влиянии размера этих частиц на вышеприведенные функциональные характеристики активатора.

С учетом изложенного было исследовано влияние концентраций смешиваемых компонентов, скорости и порядка смешивания компонентов на размер мицелл коллоидного активатора по ОСТ (состав № 2 таблица № 3.1). Параметры процесса приготовления представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Составы компонентов растворов, порядок и параметры их смешивания²

Компоненты раствора		Растворы					
		ОСТ		ОСТ*		ОСТ**	
		V, мл	с, г/л	V, мл	с, г/л	V, мл	с, г/л
I	PdCl ₂	200	1,5	200	1,5	200	1,5
II	SnCl ₂ ·2H ₂ O	50	240	50	240	50	240
III	H ₂ O	до 1 л					
Sn ²⁺ :Pd ²⁺		35:1		35:1		35:1	
Порядок и скорость смешивания		II + I (смешивание 10 с)		II + I (смешивание 0,5 с)		I + II (смешивание 10 с)	

Как видно из рисунка 3.3 при медленном приливании (в течение 10 с) оловосодержащих компонентов к палладийсодержащим компонентам для всех описанных в ОСТ вариантов пик распределения размеров ГДД мицелл,

² Температура смешиваемых компонентов раствора 60°C

определенных методом динамического светорассеяния, приходится на 221 нм.

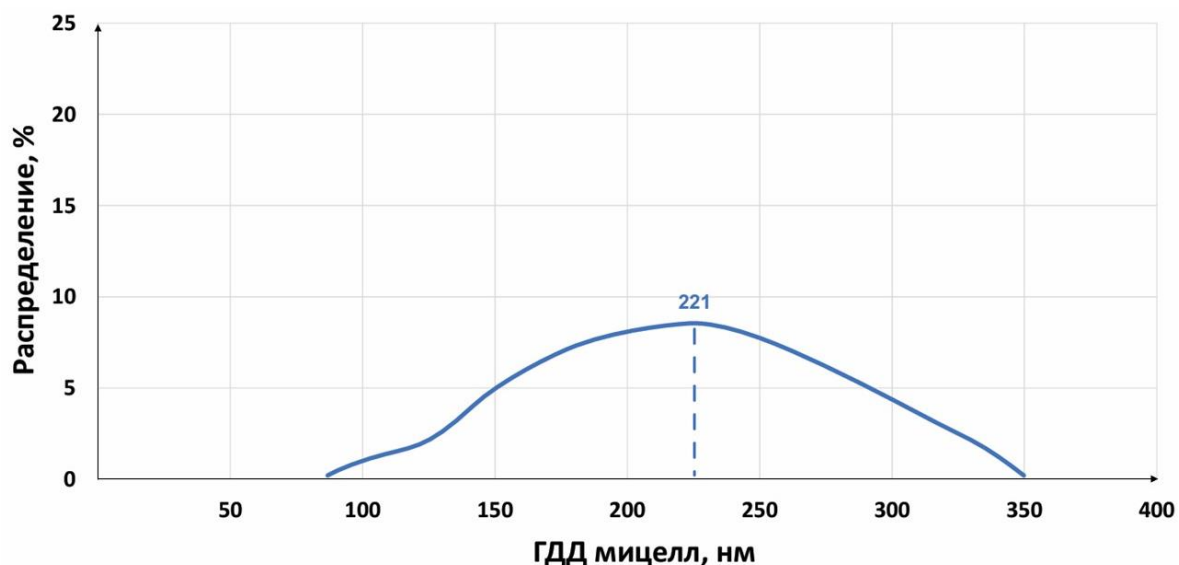


Рисунок 3.3 – Распределение ГДД мицелл коллоидного активатора по ОСТ, сформированных при медленном приливании (в течение 10 с) оловосодержащего компонента к палладийсодержащему. Состав рабочего раствора ОСТ (г/л): 0,3 PdCl_2 , 12 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 22 HCl , 200 NaCl , 70 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Показано, что быстрое смешивание (в течение 0,5 с) компонентов приводит к уменьшению преимущественного ГДД мицелл – пик распределения ГДД мицелл смещается с 221 нм до 204 нм (рисунок 3.4). Снижение размеров частиц при быстром приливании оловосодержащего компонента к раствору хлористого палладия, по-видимому, вызвано большим количеством адсорбированных на их поверхности ионов $[\text{SnCl}_n]^{2-n}$, препятствующих их агрегированию.

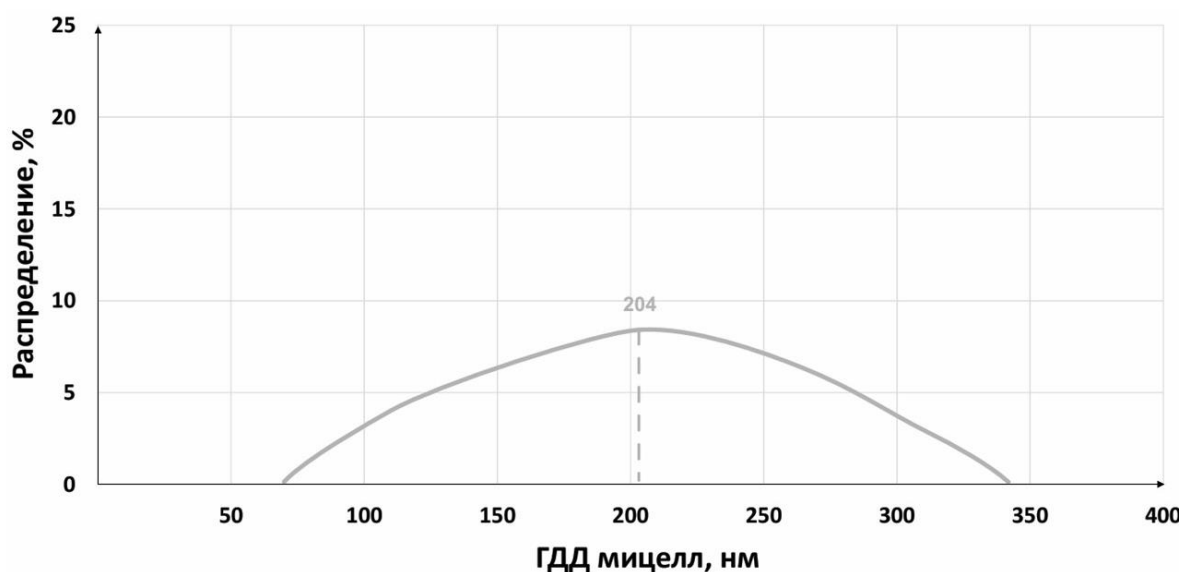


Рисунок 3.4 – Распределение ГДД мицелл коллоидного активатора по ОСТ, сформированных при быстром приливании (в течение 0,5 с) оловосодержащего

компонента к палладийсодержащему. Состав рабочего раствора ОСТ (г/л):
 0,3 PdCl_2 , 12 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 22 HCl , 200 NaCl , 70 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

При медленном приливании палладийсодержащего компонента к оловосодержащему, т.е. при большом избытке хлорида олова по отношению к хлориду палладия в момент их взаимодействия, преимущественный гидродинамический диаметр формирующихся мицелл снижается до 148 нм (рисунок 3.5), при этом интервал дисперсности мицелл заметно расширяется.

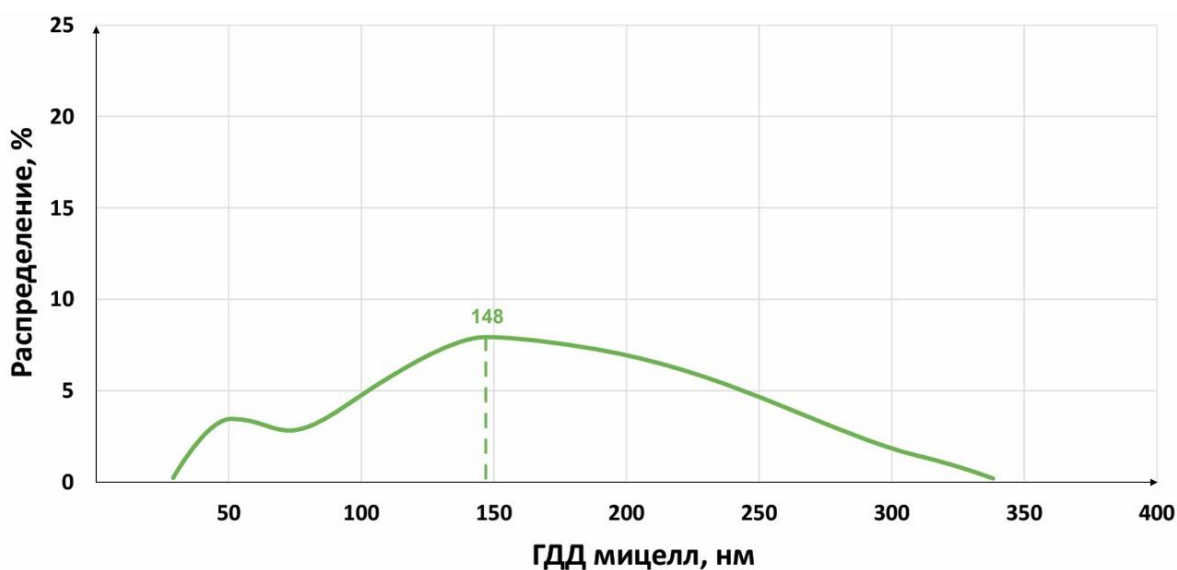


Рисунок 3.5 – Распределение ГДД мицелл коллоидного активатора по ОСТ, сформированных при медленном приливании (в течение 10 с) палладийсодержащего компонента к оловосодержащему. Состав рабочего раствора ОСТ (г/л):
 0,3 PdCl_2 , 12 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 22 HCl , 200 NaCl , 70 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Т.о., слишком большой избыток олова в момент взаимодействия хлорида палладия с хлоридом олова также нежелателен, поскольку в этих условиях, вероятно, формируются слишком мелкие ядра мицелл атомарного палладия, на которых адсорбируется меньшее количество стабилизирующих анионов $[\text{SnCl}_n]^{2-n}$, в результате чего, как было установлено экспериментально, существенно снижается стабильность композиции в целом. Вероятнее всего, мелкие частицы атомарного палладия, обладая большей удельной поверхностной энергией, проявляют большую склонность к агрегированию.

В ходе вышеописанных экспериментов было также установлено, что с уменьшением размера мицелл скорость зарастивания активированной поверхности диэлектрика химическим медным покрытием имеет тенденцию к возрастанию.

Следует отметить, однако, что зависимости скорости зарастивания активированной поверхности диэлектрика химическим медным покрытием от ГДД не воспроизводились, что вероятно, связано с невозможностью точного воспроизведения условий процесса приготовления коллоидного активатора (что отражается на размерах ГДД) и быстрым изменением ГДД в процессе хранения.

Исследовано влияние температуры растворов смешиваемых компонентов на гидродинамический диаметр получаемых мицелл активатора. Установлено, что размер мицелл палладиевого коллоидного активатора зависит от температуры смешиваемых палладий- и оловосодержащих растворов: с ростом температуры до 60°C гидродинамический диаметр мицелл снижается. Нагревание до более высоких температур не приводит к еще большему снижению размеров мицелл (рисунок 3.6).

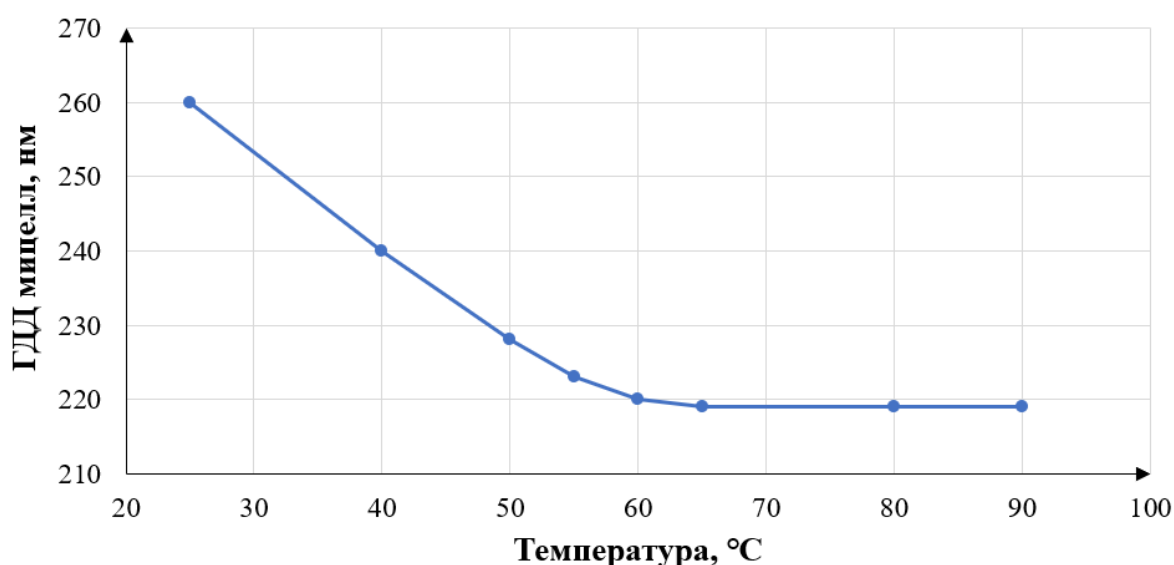


Рисунок 3.6 – Зависимость ГДД мицелл палладиевого коллоидного активатора от температуры смешиваемых палладий- и оловосодержащих растворов

Учитывая этот факт, для дальнейших исследований концентраты растворов коллоидного активатора готовили смешиванием нагретых до 60°C палладий- и оловосодержащих компонентов с последующей выдержкой при этой же температуре.

Исследовано влияние соотношения концентрации палладия и олова в смешиваемых компонентах на гидродинамический диаметр мицелл активатора.

В ходе экспериментов было обнаружено, что при смешивании более концентрированных по палладию и олову растворов (по сравнению с растворами ОСТ) интервал дисперсности частиц формирующихся коллоидных систем

существенно сужается. Учитывая этот факт, а также современную тенденцию к снижению концентрации палладия в рабочих растворах (до 50–60 мг/л) с целью снижения уноса драгоценного металла, дальнейшие исследования были направлены на разработку концентратов, содержащих 10 г/л хлористого палладия, для приготовления рабочих растворов путем разбавления в 100 раз.

Так, например, был приготовлен концентрат активатора (раствор № 1, таблица 3.3) быстрым смешиванием 200 мл раствора хлористого палладия концентрацией 50 г/л в соляной кислоте (37%) и 600 мл раствора хлористого олова двухводного концентрацией 958 г/л в соляной кислоте (37%) с последующим доведением объема водой до 1000 мл. Как видно из рисунка 3.7 (кривая 2), преимущественный гидродинамический диаметр мицелл не изменился (204 нм), а диапазон дисперсности заметно сузился (по сравнению с раствором ОСТ) примерно в два раза.

Таблица № 3.3 – Составы компонентов концентратов, порядок и параметры их смешивания³

Компоненты раствора и параметры процесса смешивания		Растворы							
		№ 1		№ 2		№ 3		№ 4	
		V, мл	с, г/л	V, мл	с, г/л	V, мл	с, г/л	V, мл	с, г/л
I	PdCl ₂	200	50	200	50	200	50	200	50
II	SnCl ₂ ·2H ₂ O	600	958	400	288	400	500	400	1150
Выдержка 20 мин при 60°C		—		+		+		+	
Sn ²⁺ :Pd ²⁺		50:1		10:1		18:1		40:1	
III	SnCl ₂ ·2H ₂ O	—	—	200	2300	200	1875	200	575
	C1	—	—	—	5	—	5	—	5
IV	H ₂ O	до 1 л							
Sn ²⁺ :Pd ²⁺ в готовом продукте		50:1		50:1		50:1		50:1	
Порядок и продолжительность процесса смешивания		II + I (смешивание 0,5 сек)							

Однако было обнаружено, что при хранении концентрата (раствор № 1 таблица 3.3) происходит увеличение преимущественного ГДД мицелл с 204 до 230 нм после 20 суток хранения (рисунок 3.8), при бóльших сроках хранения происходит частичное разложение коллоидной системы с выпадением осадка металлического палладия.

³ Температура смешиваемых компонентов концентратов 60°C

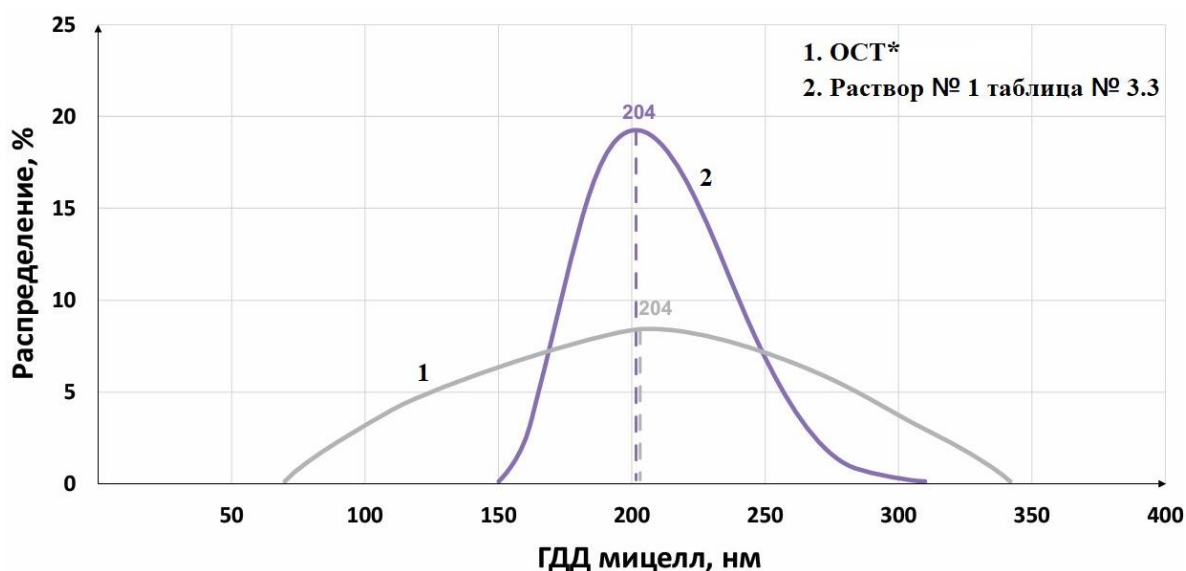
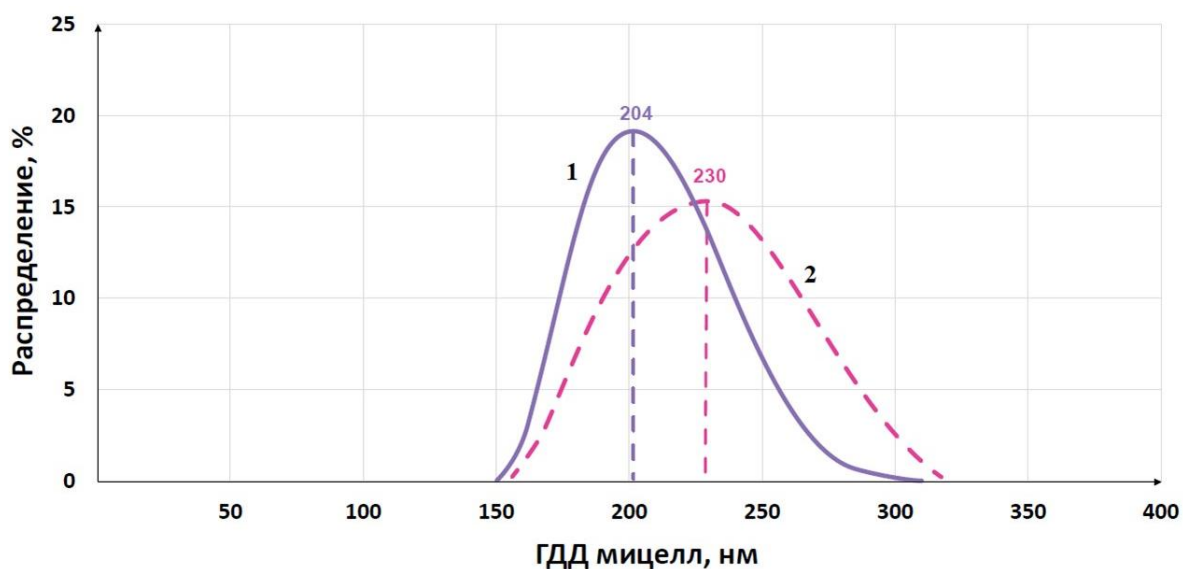


Рисунок 3.7 – Распределение ГДД мицелл коллоидных активаторов, сформированных в растворе ОСТ* и растворе № 1 (таблица 3.3)



1) свежеприготовленный, 2) после 20 суток хранения

Рисунок 3.8 – Распределение ГДД мицелл коллоидного активатора № 1 таблица 3.3

При добавлении в концентрат (раствор № 1 таблица 3.3) после 20 минутной выдержки при температуре 60°C добавки С1 (4-гидрокси-3-метоксибензальдегида), рекомендуемой в литературе для увеличения стабильности аналогичных коллоидных палладиевых систем, гидродинамический диаметр мицелл практически не изменялся, но удалось предотвратить его изменение в течение 90 суток хранения (рисунок 3.9).

Следует отметить, что добавление 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида *не после*, а перед 20 минутной выдержки смешанных компонентов, приводит к уменьшению преимущественного ГДД формирующихся мицелл и к

существенному возрастанию доли более мелких мицелл и заметному расширению интервала их дисперсности.

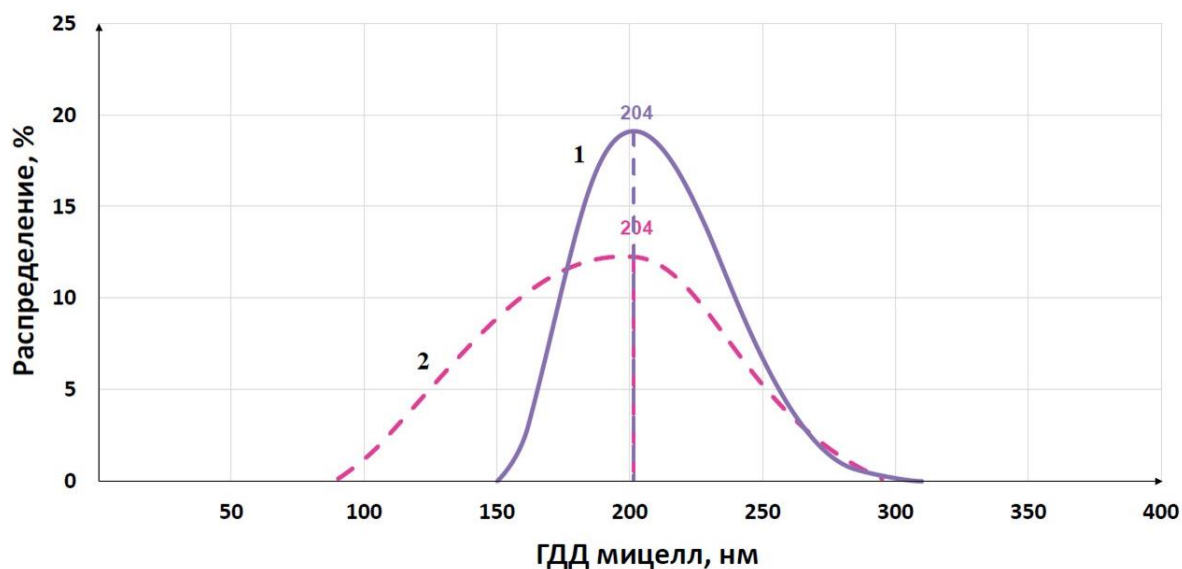


Рисунок 3.9 – Распределение ГДД мицелл коллоидного активатора № 1 таблица 3.3 (1) с добавлением 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида (2) в процессе смешивания компонентов

Экспериментально определено, что оптимальной является концентрация стабилизирующей добавки в рабочем растворе 1 г/л (рисунок 3.10) при введении его после 20 минутной выдержки смешиваемых компонентов при 60°C.

Как видно из рисунка 3.10 стабильность раствора активации, приготовленного из концентрата № 1 таблица 3.3, достигает максимальных значений при содержании стабилизирующей добавки в рабочем растворе выше 0,5 г/л.

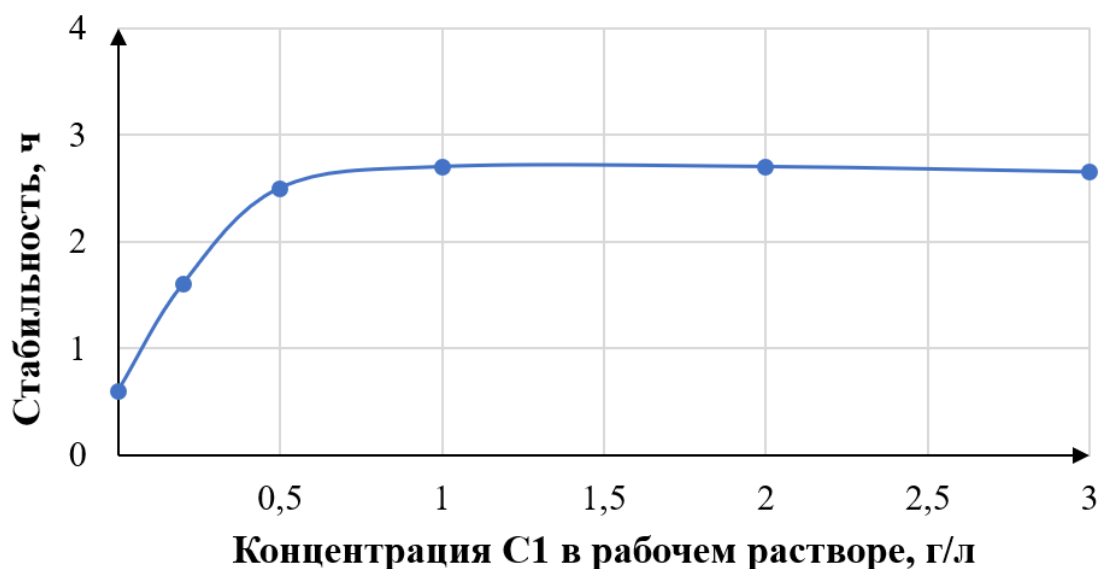


Рисунок 3.10 – Зависимость стабильности раствора коллоидной палладиевой активации, приготовленного из концентрата № 1 таблица 3.3, от концентрации стабилизирующей добавки С1 в рабочем растворе

В дальнейших экспериментах содержание стабилизирующей добавки в концентратах и рабочих растворах активатора поддерживалась на уровне 1 г/л.

Как было установлено, размер мицелл коллоидного активатора и его стабильность зависят от соотношения концентраций палладия и олова **в смешиваемых растворах**, причем скорость заращивания медью активированной поверхности диэлектрика возрастает с уменьшением ГДД мицелл активатора во всем исследованном диапазоне, а зависимость стабильности коллоидной системы активатора от гидродинамического диаметра мицелл проходит, как будет показано в дальнейшем, через максимум, соответствующей диаметру 90 нм.

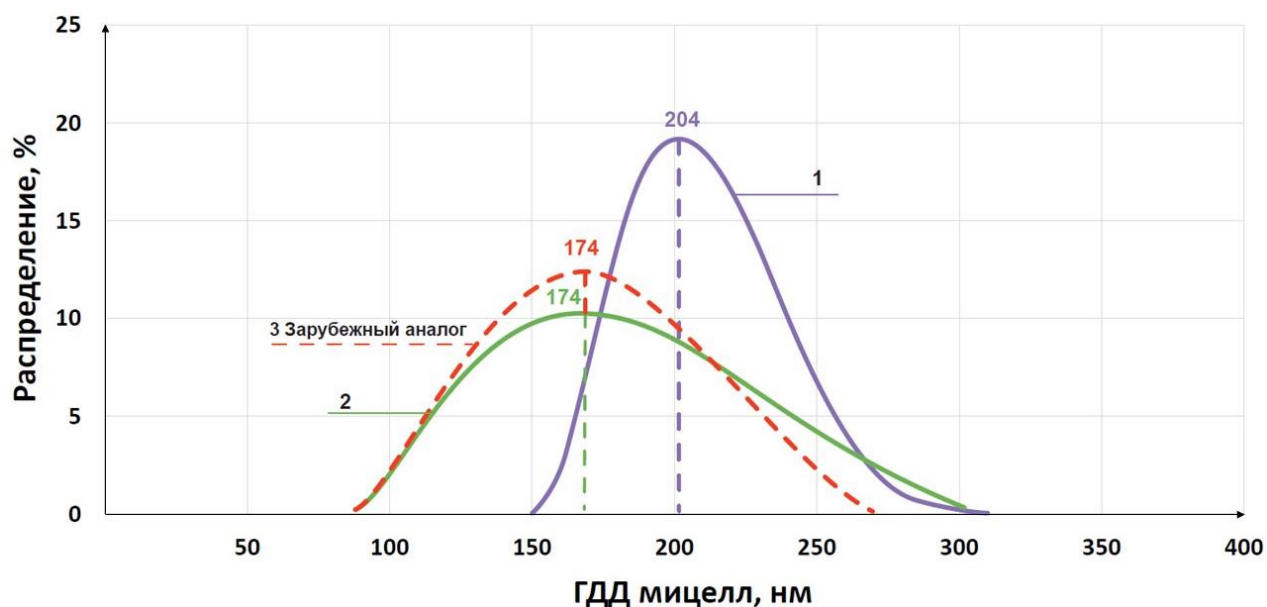
Эксперименты показали, что варьированием концентраций и режимов смешивания палладий- и оловосодержащего компонентов не удается добиться снижения преимущественного ГДД формирующихся мицелл (ниже значения 200 нм) и одновременного сужения интервала их дисперсности, сопровождающегося увеличением стабильности активатора. В связи с этим была исследована возможность регулирования размера мицелл и сужения интервала их дисперсности путем порционного добавления раствора хлористого олова к палладийсодержащему раствору.

Это было реализовано при приготовлении серии растворов № 2–4 (таблица 3.3) и 5–9 (таблица 3.4) путем двухстадийного приливания (быстрого) порций оловосодержащего раствора к палладийсодержащему раствору, причем после добавления первой порции раствор выдерживался в течение 20 мин при температуре 60°C, затем приливалась вторая порция оловосодержащего компонента. Содержание олова в каждой порции (кроме раствора № 2 таблица 3.3) и их объемы варьировались таким образом, чтобы концентрация олова в полученном концентрате оставалась неизменной.

Как видно из рисунка 3.11, при 2-х стадийном способе приготовления концентрата (раствор № 2 таблица 3.3) формируются мицеллы с преимущественным гидродинамическим диаметром 174 нм (кривая 2) при соотношении концентраций олова к палладию в растворах, смешиваемых на первой стадии, равном 10:1.

Таблица № 3.4 – Составы компонентов концентратов, порядок и параметры их смешивания⁴

Компоненты раствора и параметры процесса смешивания		Растворы									
		№ 5		№ 6		№ 7		№ 8		№ 9	
		V, мл	c, г/л	V, мл	c, г/л	V, мл	c, г/л	V, мл	c, г/л	V, мл	c, г/л
I	PdCl ₂	200	50	200	50	300	34	200	50	200	50
II	SnCl ₂ ·2H ₂ O	400	1250	400	288	400	644	400	288	400	288
	C1	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—
	C2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Выдержка 20 мин при 60°C		+		+		+		+		+	
Sn ²⁺ :Pd ²⁺		44:1		10:1		22:1		10:1		10:1	
III	SnCl ₂ ·2H ₂ O	200	375	200	2300	100	3174	200	3450	200	2300
	C1	—	5	—	—	—	5	—	5	—	
	C2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5
IV	H ₂ O	до 1 л									
Sn ²⁺ :Pd ²⁺ в готовом продукте		50:1		50:1		50:1		70:1		50:1	
Порядок и продолжительность процесса смешивания		II + I (смешивание 0,5 сек)									
Ультразвуковая обработка		—		+		+		+		+	

Рисунок 3.11 – Распределение ГДД мицелл коллоидных активаторов, сформированных в:
1 – растворе № 1 таблица 3.3, 2 – растворе № 2 таблица 3.3, 3 – зарубежном аналоге

Следует отметить, что пик распределения ГДД мицелл коллоидного

⁴ Температура смешиваемых компонентов концентратов 60°C

активатора одного из ведущих мировых производителей, используемого на ряде российских предприятий и выбранного нами в качестве объекта сравнения, также приходится на 174 нм (кривая 3 рисунок 3.11).

Было определено изменение преимущественного ГДД мицелл палладиевого активатора при соотношении концентраций $\text{Sn}^{2+}:\text{Pd}^{2+}$ в смешиваемых на первой стадии приготовления, равном 10:1, 18:1, 40:1, 44:1 (растворы № 2–4 таблица 3.3 и раствор № 5 таблица 3.4), и установлено, что с увеличением данного соотношения преимущественный ГДД мицелл активатора снижается: пик распределения (т.е. преимущественный ГДД) в этих случаях приходится на 174, 148, 136 и 125 нм соответственно (рисунок 3.12). Следует отметить, что при значении вышеуказанного соотношения, равном 44:1 и более, формируются мицеллы с наименьшим преимущественным размером (125 нм), однако, в этом случае существенно расширяется интервал дисперсности мицелл и, как показали эксперименты, снижается стабильность раствора (раствор № 5 таблица 3.4). Определено, что диапазон соотношений концентраций $\text{Sn}^{2+}:\text{Pd}^{2+}$ в смешиваемых на первой стадии приготовления растворах 10:1–15:1 является оптимальным для стабильности формирующихся коллоидных систем.

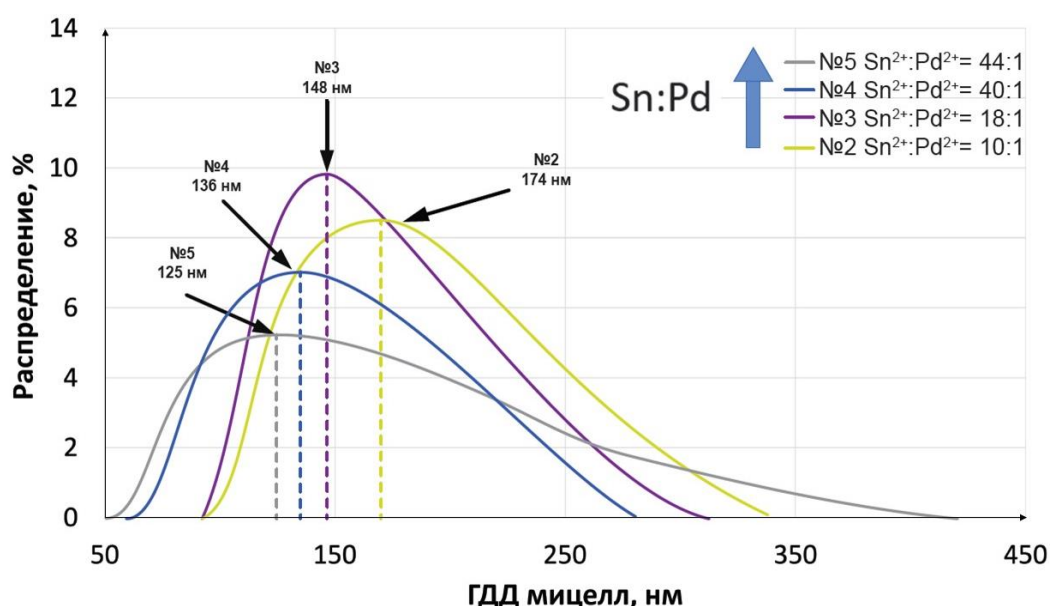


Рисунок 3.12 – Распределение ГДД мицелл в концентратах с различным соотношением $\text{Sn}^{2+}:\text{Pd}^{2+}$ в смешиваемых на первой стадии компонентах

После добавления второй порции оловосодержащего компонента

соотношение концентраций $\text{Sn}^{2+}:\text{Pd}^{2+}$ в концентрате должно находиться в интервале 50:1–60:1, поскольку при меньшем содержании олова в концентрате снижается его стабильность, а увеличение содержания олова (раствор № 8 таблица 3.4) нецелесообразно, поскольку не дает никаких дополнительных преимуществ.

В общем случае возрастание концентрации хлорид-ионов в рабочем растворе коллоидного палладиевого активатора до 120 г-ион/л приводит к увеличению его стабильности, еще большее увеличение концентрации хлорид-ионов на стабильности не отражается. С учетом этого содержание хлорид-ионов в рабочих растворах активатора поддерживалось на уровне не ниже 120 г-ион/л.

Было исследовано влияние длительности выдержки при 60°C растворов после первой стадии смешивания компонентов на стабильность активатора. Экспериментально установлено, что длительность выдержки раствора после реализации первой стадии смешивания компонентов должна быть 20 ± 2 мин, т.к. вне этого диапазона стабильность раствора активации, приготовленного из концентрата коллоидного активатора снижается.

Установлено, что введение стабилизирующей добавки-антикоагулянта С1 на первой стадии приготовления концентрата (раствор № 6 таблица 3.4) в состав любого из смешиваемых компонентов раствора нежелательно, поскольку это приводит к существенному возрастанию доли более мелких мицелл и заметному расширению интервала их дисперсности. Стабилизирующую добавку следует вводить в составе третьего компонента, вводимого после 20 минутной выдержки смеси первых двух компонентов, так как это способствует максимальному увеличению стабильности и не расширяет интервал дисперсности мицелл, сформированных на первой стадии смешивания компонентов раствора.

Исследована возможность снижения ГДД мицелл за счет ультразвуковой обработки. УЗ обработке подвергался раствор, полученный после первой стадии в ходе его 20 минутной выдержки при температуре 60°C. При такой обработке удается сформировать мицеллы с преимущественным ГДД, не превышающим 90 нм, например, 71 нм (кривая 2 на рисунке 3.13). Однако это, вопреки ожиданиям, приводит к заметному ухудшению стабильности растворов – после 168 часов

хранения преимущественный ГДД возрастает до 188 нм, и существенно расширяется диапазон ГДД мицелл (кривая 3 рисунок 3.13). Если ультразвуковую обработку (в течение 15 минут) раствора, полученного после первой стадии смешивания, произвести *не в ходе*, а *после* его 20 минутной выдержки при температуре 60°C, размер частиц снижается в меньшей степени (например, до 107 нм, кривая 4 рисунок 3.13), а стабильность рабочего раствора активатора при этом не только не ухудшается, а возрастает примерно на 50% (рисунок 3.14).

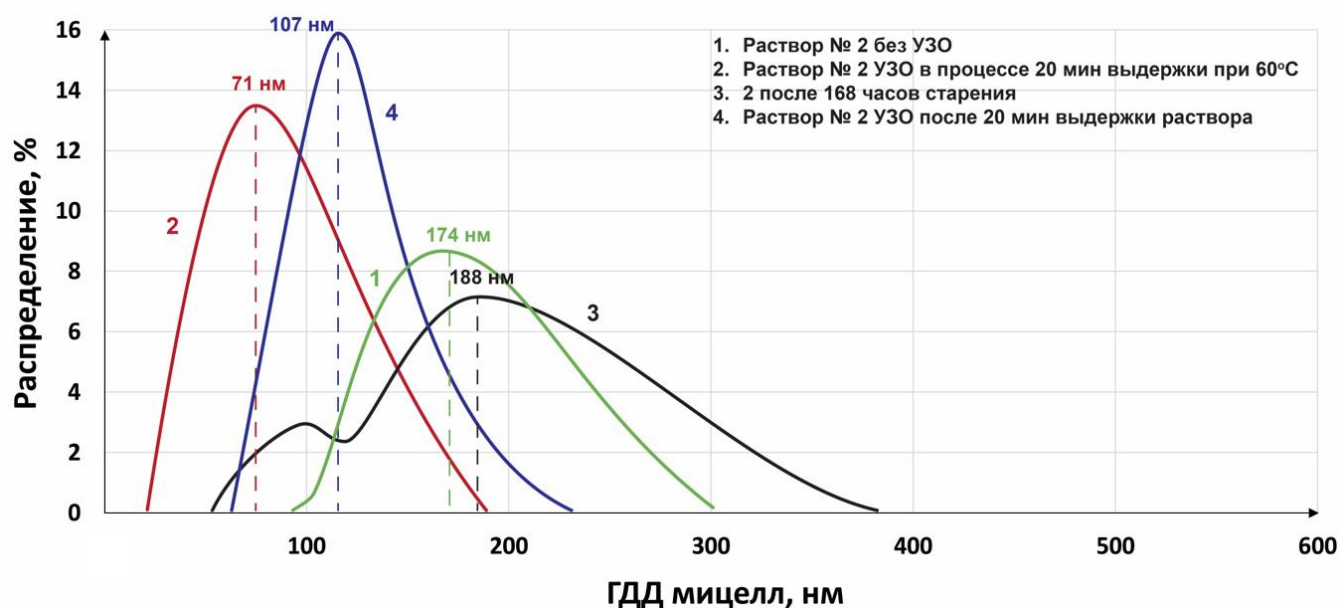


Рисунок 3.13 – Влияние ультразвуковой обработки на ГДД мицелл коллоидного активатора

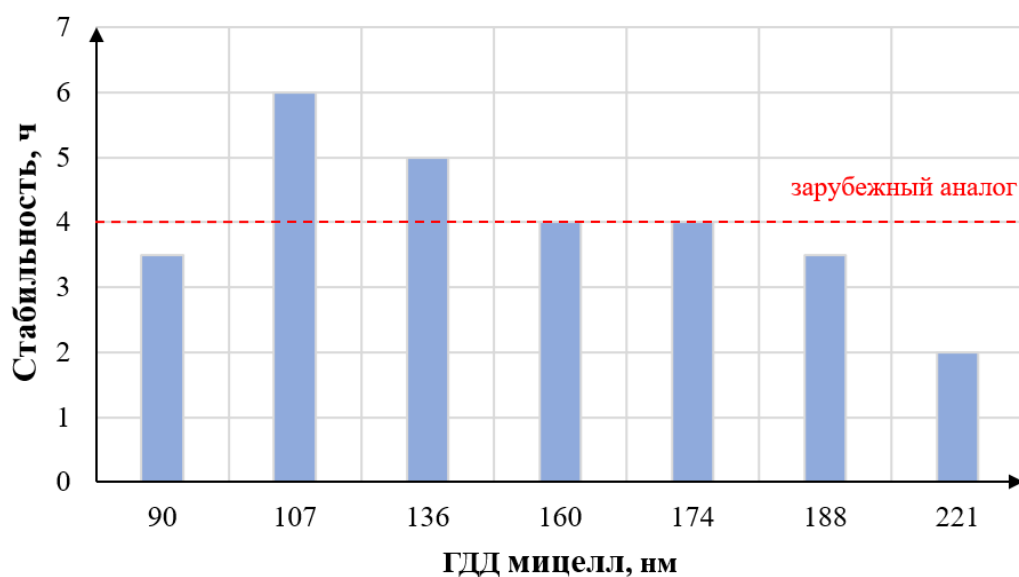


Рисунок 3.14 – Зависимость стабильности рабочих растворов палладиевой активации от преимущественного ГДД мицелл палладиевого активатора

Была исследована зависимость скорости заравивания медью активированной

поверхности диэлектрика от размера мицелл коллоидного активатора. Как видно из приведенной на рисунке 3.15 зависимости, с увеличением преимущественный ГДД мицелл от 90 до 221 нм время полной затяжки поверхности возрастает с 15 до 80 с. Следует отметить, что данный показатель для зарубежного аналога составляет 40 с.

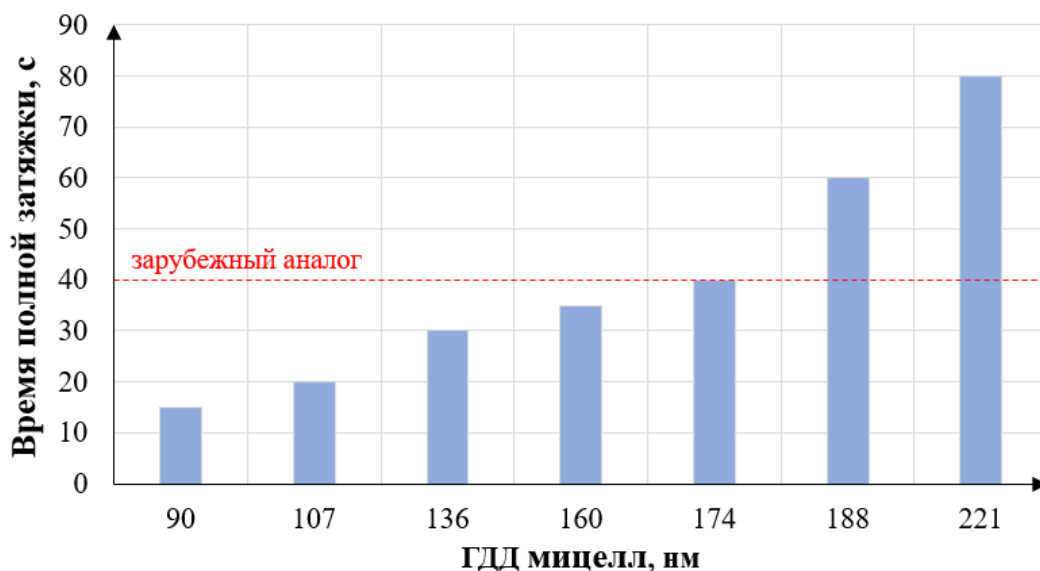


Рисунок 3.15 – Зависимость скорости заращивания медью активированной поверхности диэлектрика от преимущественного ГДД мицелл палладиевого активатора

Наибольшая скорость затяжки наблюдается после активации поверхности диэлектрика в растворе коллоидного палладиевого активатора с ГДД мицелл 90 нм, однако, как было установлено, растворы активатора с такими размерами мицелл имеют пониженную стабильность (рисунок 3.14). Для увеличения стабильности растворов с уменьшенным ГДД мицелл была предпринята попытка их стабилизации с помощью различных антикоагулянтов. Достичь такого же уровня стабильности, как у растворов с ГДД мицелл 100–110 нм, не удалось, однако удалось существенно увеличить стабильность растворов с ГДД, превышающим 100 нм (рисунок 3.14).

Исследовано влияние стабилизирующих добавок на стабильность рабочих растворов палладиевой активации. Наилучшие результаты были получены при использовании в качестве стабилизирующих добавок соединения С2 из класса органических монотерпеновых альдегидов (раствор № 9 таблица 3.4). Стабильность раствора на основе концентрата № 9 в 2,5 раза превышает стабильность зарубежного аналога (рисунок 3.16). Еще одним положительным результатом использования стабилизирующей добавки С2 является сужение

диапазона дисперсности формирующихся мицелл при сохранении их преимущественного размера (рисунок 3.17).

В результате вышеописанных исследований был установлен оптимальный состав и разработана методика приготовления концентрата и рабочего раствора коллоидного палладиевого активатора (названного УМ-П1м), превосходящего по скорости затяжки медью, активированной в нём поверхности диэлектрика (в 2 раза), а также по стабильности в процессе эксплуатации и при хранении (в 2,5 раза) в сравнении с применяющимся зарубежным аналогом.

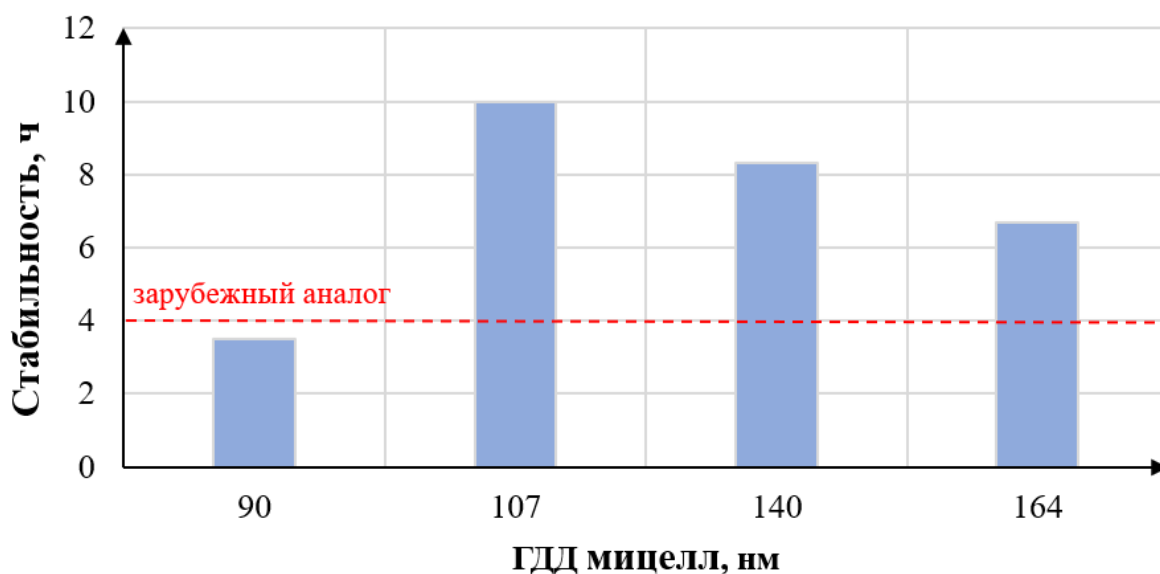


Рисунок 3.16 – Зависимость стабильности рабочих растворов палладиевой активации от преимущественного ГДД мицелл палладиевого активатора, приготовленного с использованием стабилизирующей добавки С2

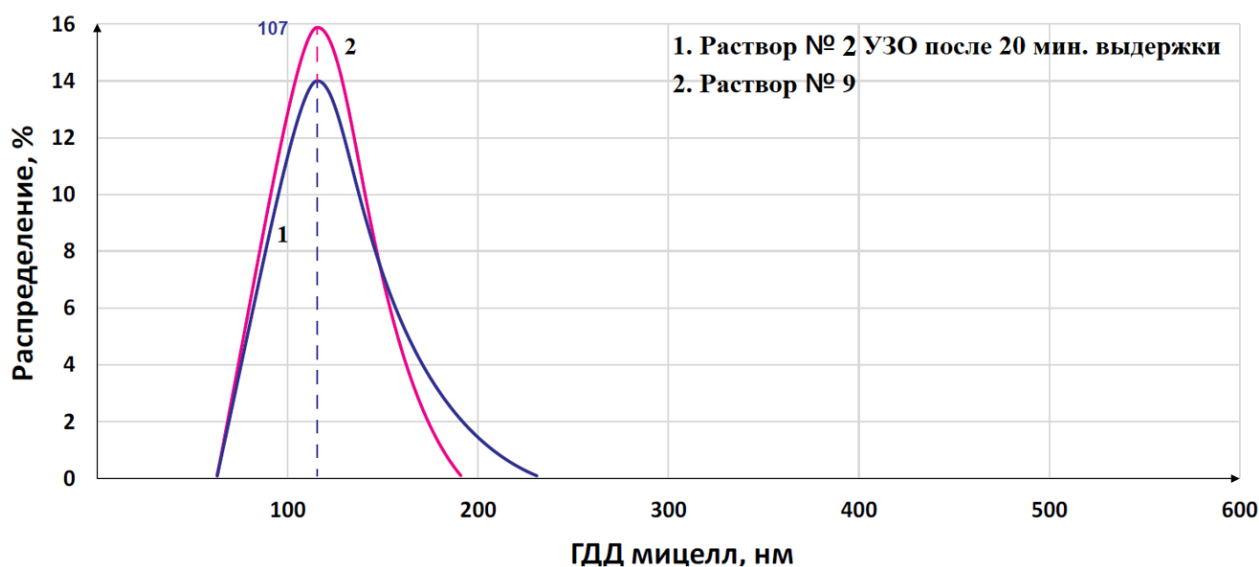


Рисунок 3.17 – Распределение ГДД мицелл коллоидных активаторов, приготовленного с использованием стабилизирующей добавки С2

Ресурс рабочего раствора палладиевой активации, приготовленного из концентрата № 9 таблица 3.4, определяли по его устойчивости к накоплению ионов Cu^{2+} . Как было описано в Главе 1, кислые растворы коллоидной палладиевой активации в ходе эксплуатации стравливают с медных ТПР тонкий слой оксида меди. Это приводит к накоплению в растворе ионов Cu^{2+} , которые, в свою очередь, окисляют Sn (II) до Sn (IV), не способного поддерживать структуру мицеллы.

При достижении концентрации 2 г/л Cu^{2+} происходило объёмное разложение раствора с потерей им цвета и выпадение металлического палладия. Для зарубежного аналога объёмное разложение раствора и выпадение металлического палладия происходит также при концентрации 2 г/л Cu^{2+} . Таким образом, разработанная композиция УМ-П1м не уступает по ресурсу зарубежному аналогу.

Известно, что с каждой обработанной подвеской из ванны активации уносится некоторая часть дорогостоящего раствора, а оставшийся объем разбавляется промывной водой, внесенной с деталями.

Для сохранения раствора активации на современных производствах заготовки ПП перед обработкой в коллоидном палладиевом активаторе проходят стадию преактивации. В ходе этого процесса изделия промываются в фоновом растворе, т.е. растворе активации без активирующего компонента. После этого заготовки ПП без промывки помещаются в ванну активации.

Для использования совместно с раствором коллоидной палладиевой активации УМ-П1м был разработан раствор преактивации, содержащий 240 г/л NaCl и 40 мл/л HCl (37%). Обработка заготовок ПП перед активацией в данном растворе позволяет предотвратить разбавление раствора и продлить его срок службы.

Что касается стадии постактиваии, для использования в сочетании с раствором коллоидной палладиевой активации УМ-П1м предлагается раствор ускорения, содержащий 50 г/л HCl (37%).

3.2.2 Комплексный палладиевый активатор

В последнее время в мировой практике наряду с коллоидным палладиевым активатором находят применение ионные комплексные активаторы, преимуществом которых является бóльшая равномерность распределения палладия на активированной поверхности и стабильность процесса активации, возможность использования для более широкого спектра диэлектриков.

Отечественных разработок комплексного палладиевого активатора на сегодняшний день нет, а недостатки зарубежных описаны выше. С учетом литературных сведений, был исследован ряд органических соединений, образующих с ионами палладия хелатные комплексы, и с учетом качества активации поверхности диэлектриков с применением этих соединений *в качестве лигандов для комплексного ионного активатора* выбраны наиболее подходящие из них – гетероциклическое азотсодержащее соединение и органическая кислота, обозначенные, как Л1 и Л2 соответственно. Составы выбранных для дальнейших исследований растворов представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Составы растворов комплексной палладиевой активации

Компонент	Растворы			
	УМ-ПЛ1		УМ-ПЛ2	
	мг/л	мМоль/л	мг/л	мМоль/л
PdCl ₂	33–333	0,19–1,90	33–333	0,19–1,90
Л1	18–179	0,19–1,90	–	–
Л2	–	–	233–2333	0,76–7,60

Для приготовления раствора комплексной активации хлорид палладия при непрерывном перемешивании растворяли в 37% HCl, далее приливали водный раствор хелатообразующего компонента, после чего приливали раствор гидроксида щелочного металла для достижения исследуемых значений pH, доводили объем до заданного дистиллированной водой, нагревали раствор до 50–60°C и выдерживали при этой температуре в течение 2 часов.

Восстановление ионов палладия на стадии постактивапии производили в разработанном растворе восстановителя УМ-ПЛВ, содержащем 10 г/л боргидрида натрия, 5 г/л борной кислоты и гидроксид щелочного металла до достижения исследуемых значений pH.

Была исследована зависимость скорости полной затяжки диэлектрика медью от мольного соотношения концентрации ионов палладия и лигандов в растворах активации. В качестве образцов для активации использовались тест-купоны диэлектрика FR-4, предварительно прошедшие механическую обработку, необходимую для оголения стекловолна, с целью имитации состояния поверхности в отверстиях ПП после сверления, микротравление, преактивацию в растворе, содержащем 10–15 г/л HCl (37%), активацию в исследованном растворе, восстановление и химическое меднение.

Было установлено, что максимальная скорость зарастивания активированной поверхности диэлектрика медью реализуется при отношении концентрации PdCl_2 к лиганду равной 1:1 для Л1 (рисунок 3.18), и 1:4 для Л2 (рисунок 3.19). Выбраны рабочие диапазоны этого показателя 1:0,9–1:1,2 (Л1) и 1:3,5–1:4,5 (Л2).

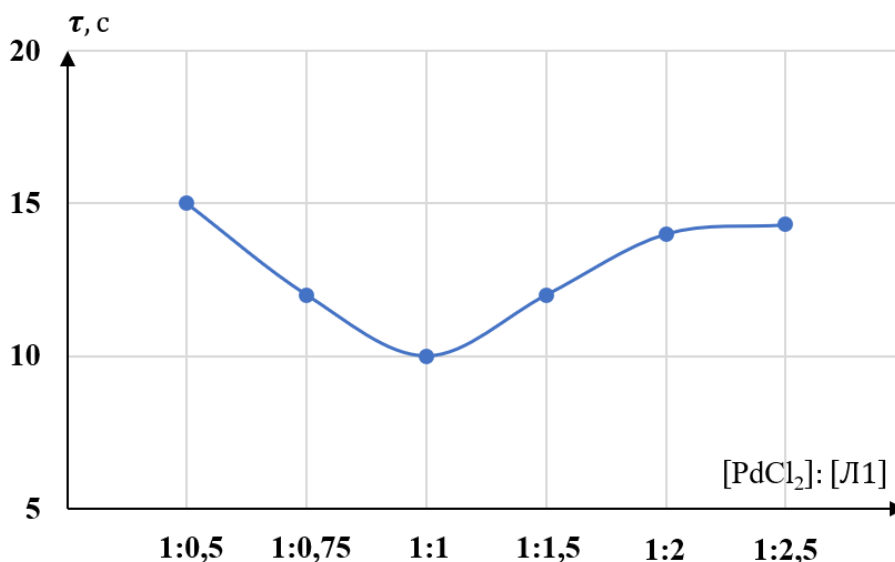


Рисунок 3.18 – Зависимость времени полной затяжки медью активированной поверхности диэлектрика от мольного соотношения концентраций PdCl_2 и Л1 в растворе активации (pH 11,5, t 50°C)

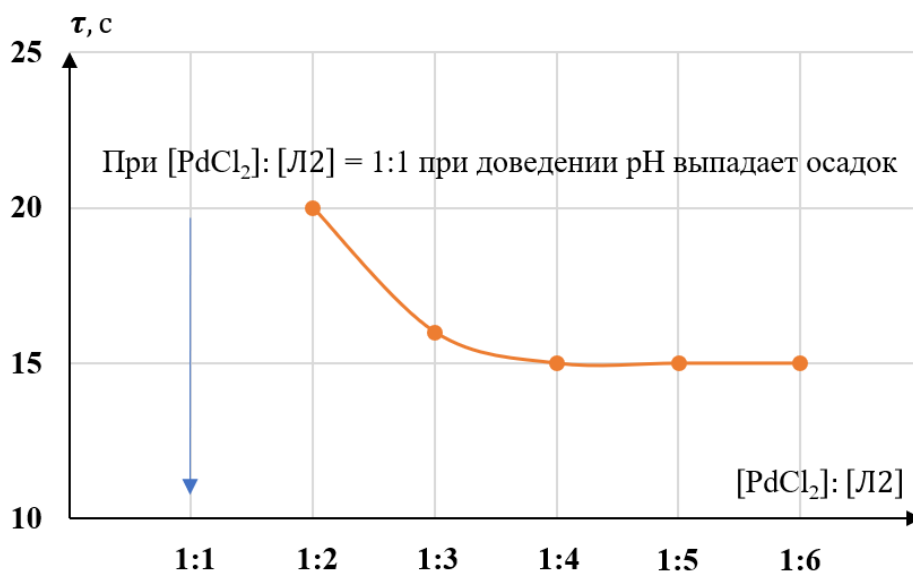


Рисунок 3.19 – Зависимость времени полной затяжки медью активированной поверхности диэлектрика от мольного соотношения концентраций $PdCl_2$ и Л2 в растворе активации (pH 10,5, t 50°C)

Для установленных значений отношения концентрации ионов палладия и комплексообразующего компонента была исследована зависимость скорости полного заравнивания активированного диэлектрика слоем химической меди от величины pH рабочего раствора активации.

Исследования показали, что максимальная скорость полного заравнивания активированного диэлектрика слоем химической меди реализуется при значениях pH рабочих растворов активации, равных $11,5 \pm 0,5$ для Л1 и $10,5 \pm 0,5$ для Л2 (рисунок 3.20).

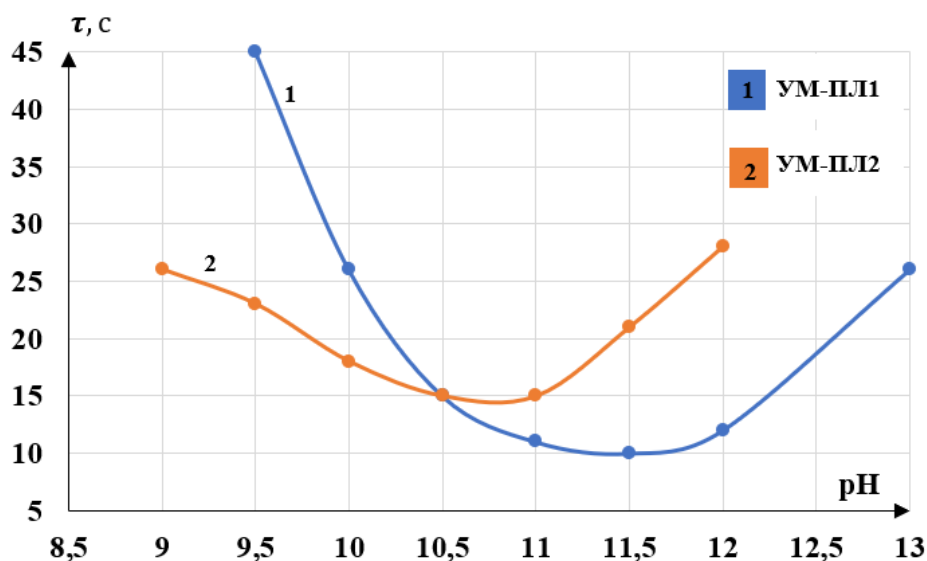


Рисунок 3.20 – Зависимость времени полной затяжки медью активированной поверхности диэлектрика от pH растворов комплексной палладиевой активации ($[PdCl_2]: [Л1] = 1:1$, $[PdCl_2]: [Л2] = 1:4$, t 50°C, τ 5 мин)

Фотографии поверхности диэлектрика с химическим медным покрытием после обработки в комплексных активаторах с лигандом Л1 и Л2 при различных рН раствора активатора представлены на рисунках 3.21 и 3.22 соответственно.

Как видно из рисунков 3.21 и 3.22, оптимальными значениями рН для активатора с лигандом Л1, при котором достигается наибольшая скорость наращивания поверхности является 11,5, а для активатора с лигандом Л2 – рН 10,5.

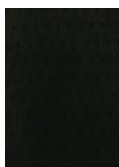
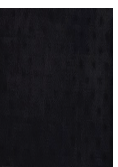
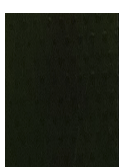
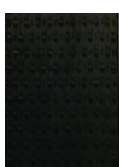
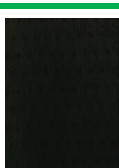
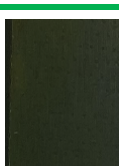
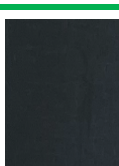
рН	Продолжительность процесса химического меднения, с					
	5	10	15	20	25	25 мин
9,5						
10,0						
10,5						
11,0						
11,5						
12,0						
13,0						

Рисунок 3.21 – Фотографии поверхности образцов, активированных в комплексном активаторе с лигандом Л1, при различных рН раствора активатора, различной длительности процесса осаждения химического медного покрытия. $t_{\text{активации}} 50^{\circ}\text{C}$

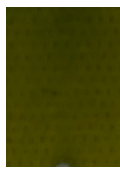
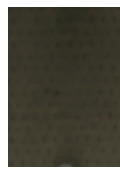
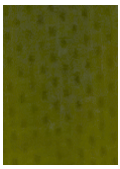
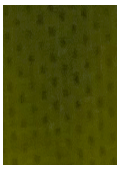
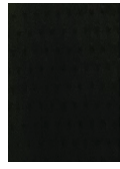
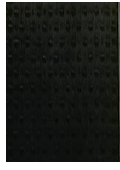
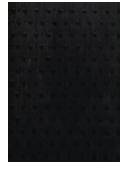
рН	Продолжительность процесса химического меднения, с					
	5	10	15	20	25	25 мин
9,0						
9,5						
10,0						
10,5						
11,0						
11,5						
12,0						

Рисунок 3.22 – Фотографии поверхности образцов, активированных в комплексном активаторе с лигандом Л2, при различных рН раствора активатора, различной длительности процесса осаждения химического медного покрытия. $t_{\text{активации}} 50^{\circ}\text{C}$

Была исследована зависимость скорости полного заращивания диэлектрика слоем химической меди от температуры для рабочих растворов активации с выбранными значениями концентраций компонентов и pH.

Исследования показали, что максимальная скорость полного заращивания диэлектрика слоем химической меди реализуется при температуре раствора активации 35–55°C для УМ-ПЛ1 и 45–55°C для УМ-ПЛ2 (рисунок 3.23). При понижении рабочей температуры растворов активации химическое покрытие не осаждалось. Повышение температуры выше 55°C способствует снижению ресурса растворов. Фотографии поверхности диэлектрика, активированного в комплексном активаторе при различных температурах раствора активатора, различной длительности процесса осаждения химического медного покрытия, представлены на рисунках 3.24 и 3.25 соответственно.

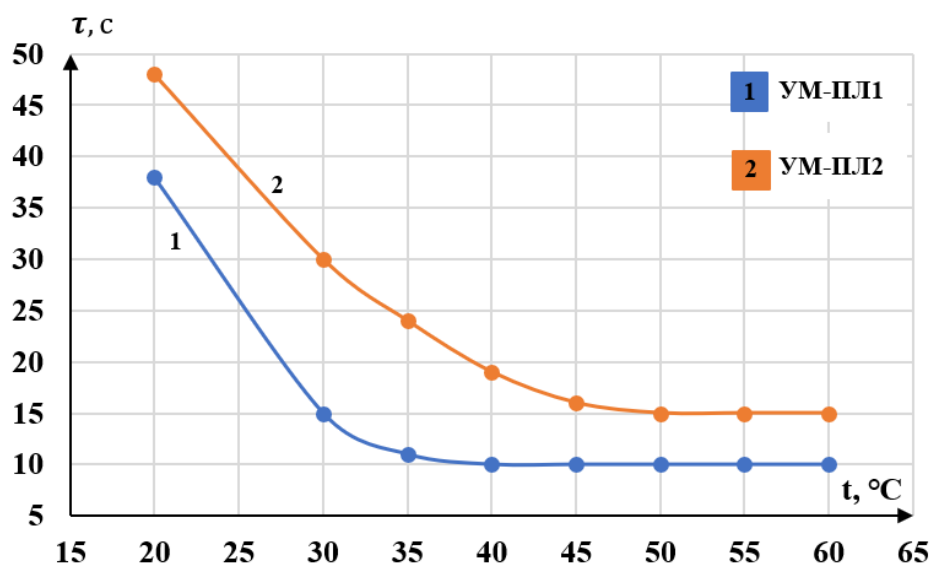


Рисунок 3.23 – Зависимость времени полной затяжки медью активированной поверхности диэлектрика от температуры растворов комплексной палладиевой активации (t 50°C, τ 5 мин)

Была исследована зависимость скорости полного заращивания активированного диэлектрика слоем химической меди от продолжительности процесса обработки в растворах комплексной активации. Оптимальной продолжительностью процесса его обработки в растворах комплексных активаторов является 4–5 минут (рисунок 3.26).

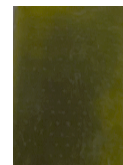
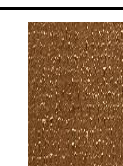
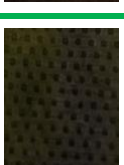
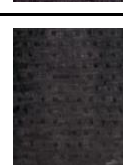
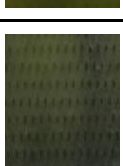
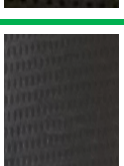
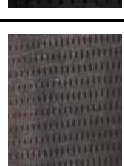
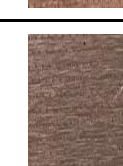
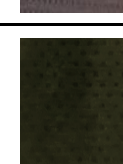
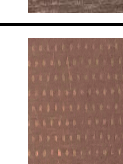
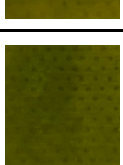
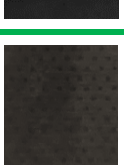
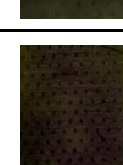
t, °C	Продолжительность процесса химического меднения, с					
	5	10	15	20	25	25 мин
20						
25						
30						
35						
40						
45						
50						
55						
60						

Рисунок 3.24 – Фотографии поверхности образцов, активированных в комплексном активаторе с лигандом Л1 при различных температурах раствора активатора, различной длительности процесса осаждения химического медного покрытия. $pH_{активации} = 11,5$

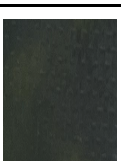
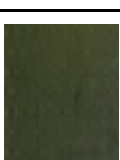
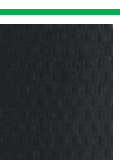
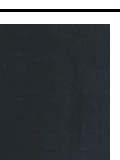
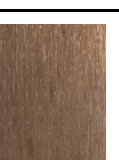
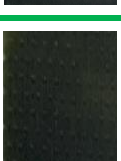
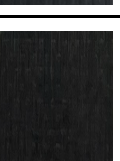
t, °C	Продолжительность процесса химического меднения, с					
	5	10	15	20	25	25 мин
20						
25						
30						
35						
40						
45						
50						
55						
60						

Рисунок 3.25 – Фотографии поверхности образцов, активированных в комплексном активаторе с лигандом Л2 при различных температурах раствора активатора, различной длительности процесса осаждения химического медного покрытия. $pH_{активации} = 10,5$

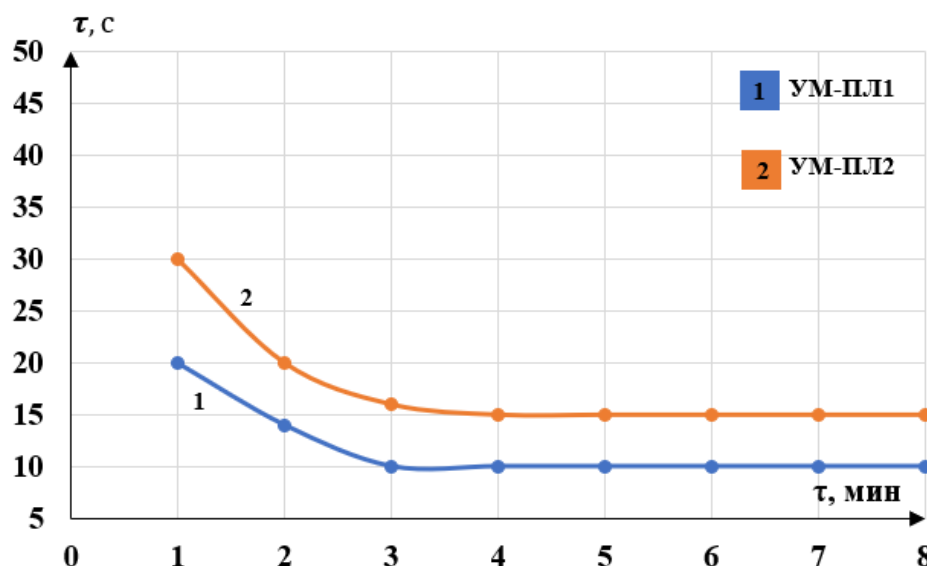


Рисунок 3.26 – Зависимость времени полной затяжки медью поверхности образцов от продолжительности его обработки в растворах комплексной палладиевой активации.
 t 50°C, pH (УМ-ПЛ1) 11,5, pH (УМ-ПЛ2) 10,5

Методом Backlight Test («звездное небо») исследовано, как изменяется сплошность медного слоя в отверстиях печатной платы по мере истощения раствора ионами палладия в процессе эксплуатации (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Зависимость сплошности химического медного покрытия в отверстиях ПП (в баллах) от концентрации ионов палладия в растворах комплексного активатора

Раствор	УМ-ПЛ1				УМ-ПЛ2			
[Pd ²⁺], мг/л	Ø _{отв} , мм							
	0,2	0,4	0,8	1,0	0,2	0,4	0,8	1,0
200	D10	D10	D10	D10	D10	D10	D10	D10
150	D10	D10	D10	D10	D10	D10	D10	D10
100	D10	D10	D10	D10	D10	D10	D10	D10
50	D10	D10	D10	D10	D10	D10	D10	D9
25	D10	D10	D10	D10	D8	D8	D9	D10
10	D10	D10	D9/D10	D9/D10	D6	D3	D2	D3
5	D9	D9	D9	D9	D2	D2	D2	D2
4	D7	D5	D4	D3	D2	D2	D2	D2

Фотографии поверхности диэлектрика, активированного в комплексном активаторе с лигандом Л1 и Л2 при различных концентрациях Pd²⁺ в растворе активатора, различной длительности процесса осаждения химического медного

покрытия, представлены на рисунках 3.27 и 3.28 соответственно.

Концентрация Pd^{2+} , мг/л	Продолжительность процесса химического меднения, с					
	5	10	15	20	25	25 мин
200						
150						
100						
50						
25						
10						
5						
4						

Рисунок 3.27 – Фотографии поверхности образцов, активированных в комплексном активаторе с лигандом Л1 при различных концентрациях Pd^{2+} в растворе активатора, различной длительности процесса осаждения химического медного покрытия

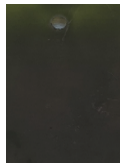
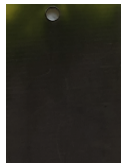
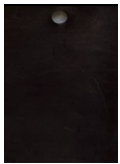
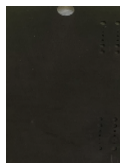
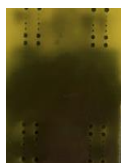
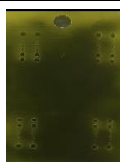
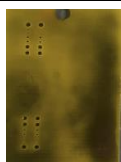
Концентрация Pd^{2+} , мг/л	Продолжительность процесса химического меднения, с					
	5	10	15	20	25	25 мин
200						
150						
100						
50						

Рисунок 3.28 – Фотографии поверхности образцов, активированных в комплексном активаторе с лигандом Л2 при различных концентрациях Pd^{2+} в растворе активатора, различной длительности процесса осаждения химического медного покрытия

Как видно из приведенных данных в таблице 3.6 и рисунков 3.27 и 3.28, минимальной концентрацией ионов палладия, при которой сохраняется высокое качество медного покрытия в отверстиях (балл D8–D10 по методике «звездное небо»), является 5 мг/л для раствора УМ-ПЛ1, 25 мг/л для УМ-ПЛ2. Повышение (более 200 мг/л) палладия нецелесообразно, поскольку не позволяет достичь более высоких результатов по вышеперечисленным параметрам, однако приводит к перерасходу драгоценного металла.

Эти результаты коррелируют с приведенными на рисунке 3.29 зависимостями, которые свидетельствуют о примерно двукратном снижении интенсивности сигнала палладия (т.е. его количества, адсорбированного на поверхности диэлектрика) при содержании в растворе ионов палладия, равном в УМ-ПЛ1 – 4 мг/л; в УМ-ПЛ2 – 10 мг/л.

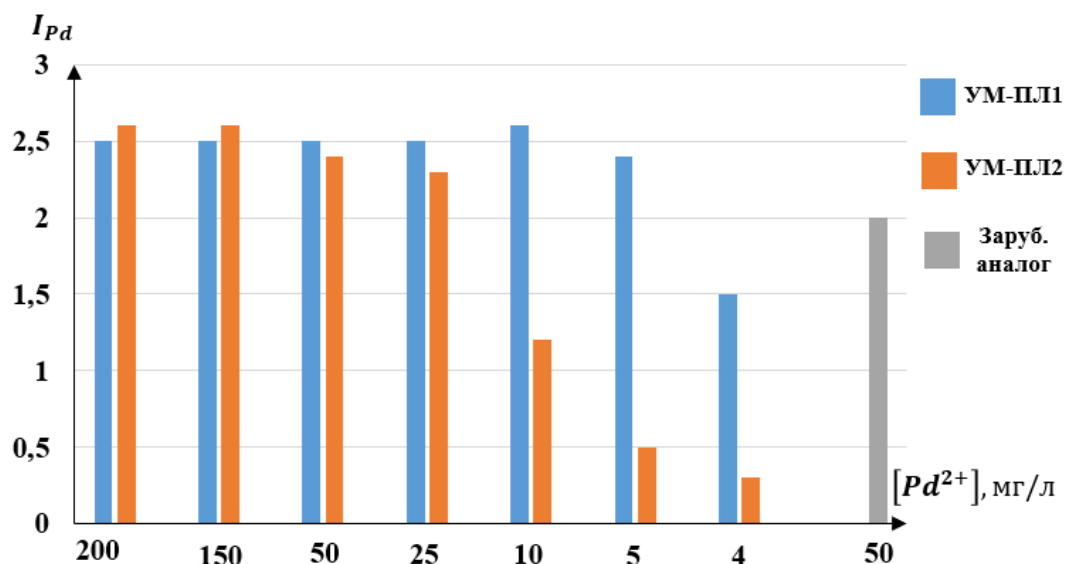


Рисунок 3.29 – Зависимость интенсивности сигнала адсорбированного Pd на поверхности диэлектрика от концентрации Pd^{2+} в растворе активации

В качестве рабочих интервалов концентраций палладия в растворах активации были выбраны 5–200 мг/л для УМ-ПЛ1 и 25–200 мг/л для УМ-ПЛ2, что обусловлено стремлением к увеличению длительности работы растворов без корректировки. Увеличение концентрации палладия более 200 мг/л нецелесообразно из-за возрастающих потерь драгоценного металла.

Известно, что накопление меди в растворе комплексного активатора в процессе его эксплуатации приводит к ухудшению качества покрытия, а также уменьшает его стабильность и ресурс. Было исследование влияние концентрации Cu^{2+} в растворе активации на качество медного покрытия в отверстиях диэлектрика. Результаты исследования представлены в таблице 3.7 и 3.8 для УМ-ПЛ1 и УМ-ПЛ2 соответственно.

Таблица 3.7 – Оценка сплошности медного покрытия (в баллах) в отверстиях диэлектрика при различных концентрациях Cu^{2+} в растворе активации УМ-ПЛ1

Конц. Cu^{2+} , мг/л	Ø _{отв} , мм			
	0,2	0,4	0,8	1,0
50	D10	D10	D10	D10
100	D10	D10	D10	D10
150	D10	D10	D10	D10
200	D10	D10	D10	D9
250	D10	D10	D10	D10

Таблица 3.8 – Оценка сплошности медного покрытия в баллах в отверстиях диэлектрика при различных концентрациях Cu^{2+} в растворе активации УМ-ПЛ2

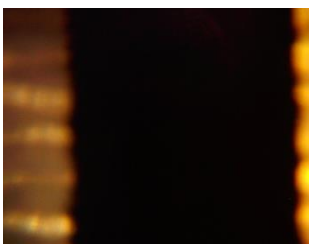
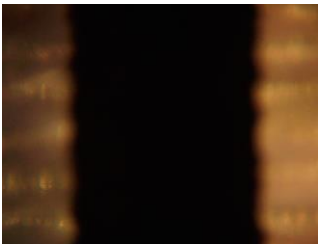
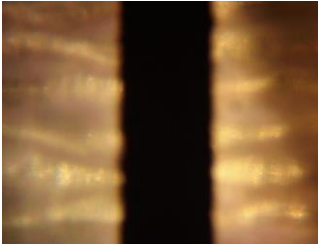
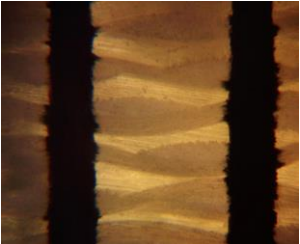
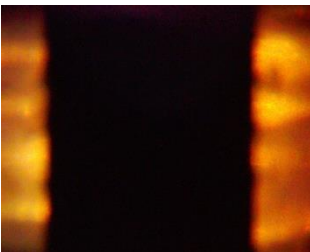
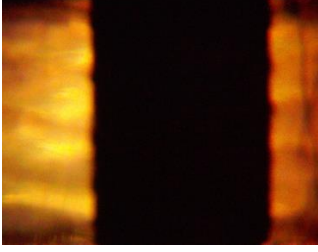
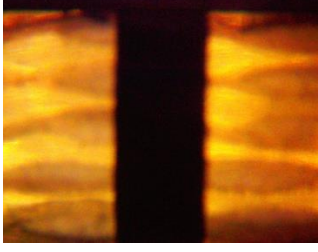
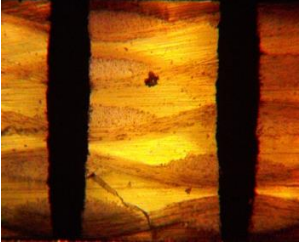
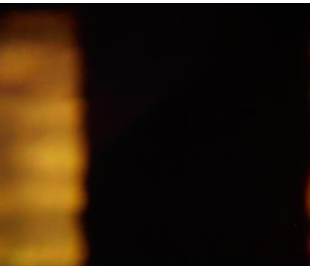
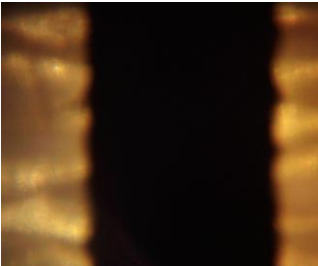
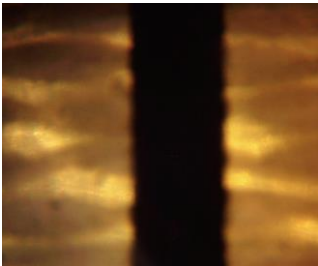
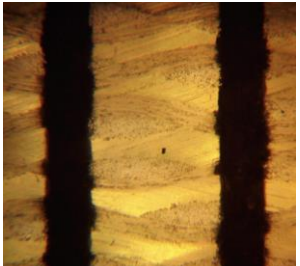
Конц. Cu^{2+} , мг/л	$\varnothing_{\text{отв}}$, мм			
	0,2	0,4	0,8	1,0
50	D10	D10	D10	D10
100	D10	D10	D10	D10
150	D10	D10	D10	D10
200	D10	D10	D10	D9
250	D9	D9	D10	D10

Накопление ионов Cu^{2+} в растворах активатора в широком диапазоне не влияет на качество активирования поверхности диэлектрика, однако приводит к потерям драгоценного металла из-за расходования лиганда на комплексообразование с ионами Cu^{2+} и выпадению осадка основных солей палладия.

Ресурс зарубежного аналога по концентрации ионов меди в растворе составляет 200 мг/л [117].

Было исследовано влияние стадии активации в разработанных растворах УМ-ПЛ1 и УМ-ПЛ2 на качество медных покрытий, осажденных в отверстиях фольгированного диэлектрика $\varnothing$ от 0,2 до 1,0 мм (по методу «звездное небо»). В качестве образца-свидетеля был взят тест-купон, прошедший обработку в растворах очистки-кондиционирования, микротравления и химического меднения зарубежной технологии Room&Naas в соответствии с технологическими инструкциями на их применение. Преактивация производилась в растворе, содержащем 10–15 г/л HCl (37%), в течение 0,5–1,0 мин при температуре 18–25°C [29]. Восстановление палладия производилось в разработанном растворе восстановителя УМ-ПЛВ, содержащем 10 г/л боргидрида натрия, 5 г/л борной кислоты и гидроксид щелочного металла до достижения pH 6,0–6,5. Результаты представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Фотографии медных покрытий в отверстиях тест-купонов, активированных в различных активаторах

УМ-ПЛ1			
$\varnothing_{\text{отв}} = 1,0 \text{ мм}$	$\varnothing_{\text{отв}} = 0,8 \text{ мм}$	$\varnothing_{\text{отв}} = 0,4 \text{ мм}$	$\varnothing_{\text{отв}} = 0,2 \text{ мм}$
			
<i>Балл по шкале международной методики «звездное небо»</i>			
D10	D10	D10	D10
УМ-ПЛ2			
			
<i>Балл по шкале международной методики «звездное небо»</i>			
D10	D10	D10	D10
Зарубежный раствор комплексного активатора			
			
<i>Балл по шкале международной методики «звездное небо»</i>			
D10	D10	D10	D10

Установлено, что после обработки тест-купонов в разработанных растворах комплексной активации, формируются сплошные химические медные покрытия на стенках отверстий ПП, качество которых оценивается баллом D10 по шкале международной методики «звездное небо».

Таким образом, установлены оптимальные параметры процессов активации поверхности диалектов в растворах активаторов УМ-ПЛ1 и УМ-ПЛ2. Для

стабилизации pH в растворы активаторов и восстановления вводили борную кислоту в концентрации 2 г/л.

Составы разработанных растворов активации поверхности диэлектрика перед химическим меднением и режимные параметры процесса активации представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Составы и режимные параметры **растворов** комплексной палладиевой активации

Компонент	Растворы			
	УМ-ПЛ1		УМ-ПЛ2	
	мг/л	мМоль/л	мг/л	мМоль/л
PdCl ₂	83–167	0,47-0,94	83–167	0,47–0,94
HCl	172–343	4,7–9,4	172–343	4,7–9,4
Л1	44–88	0,47–0,94	–	–
Л2	–	–	577–1154	1,88–3,76
H ₃ BO ₃	2000	32	2000	32
ОН [–] (KOH, NaOH)	до pH 11,5		до pH 10,5	
τ, мин	4–5		4–5	
t, °C	34–45		45–55	

С учетом полученных результатов были рассчитаны составы концентратов (таблица 3.11), из которых готовятся рабочие растворы путем разбавления в 5 раз и доведения pH гидроксида щелочных металлов до требуемых значений.

Таблица 3.11 – Составы **концентратов** комплексной палладиевой активации

Компонент	Растворы			
	УМ-ПЛ1		УМ-ПЛ2	
	мг/л	мМоль/л	мг/л	мМоль/л
PdCl ₂	415–835	2,35-4,7	415-835	2,35-4,7
HCl	860–1715	23,5–47,0	860–1715	23,5–47,0
Л1	220–440	2,35–4,7	–	–
Л2	–	–	2885–5770	9,4–18,8
H ₃ BO ₃	10000	160	10000	160
ОН [–] (KOH, NaOH)	до pH 3,0–5,0		до pH 3,0–5,0	

рН концентратов находятся в кислой области для предотвращения гидролиза хлорида палладия в процессе хранения и транспортировки.

3.3 Разработка процесса очистки-кондиционирования

В соответствии с требованиями нормативной документации на поверхности фольгированного диэлектрика в состоянии поставки не допускается наличие загрязнителей (масла, смазки, воск, силиконы и др.), однако в процессе изготовления печатных плат возможно незначительное загрязнение поверхности заготовок органическими и неорганическими загрязнителями. Для удаления таких загрязнений используются специальные растворы очистители, основными компонентами которых являются ПАВ, снижающие поверхностное натяжение и обеспечивающие хорошую смачиваемость поверхности и равномерную адсорбцию катализатора на последующей стадии палладиевой активации.

Наряду с очисткой не менее важным назначением раствора, используемого для очистки поверхности ПП перед активацией в коллоидном палладиевом активаторе, является перезарядка поверхности (т.н. «кондиционирование») отверстий печатных плат. Основой печатной платы чаще всего является диэлектрик, представляющий собой эпоксидную смолу, армированную стекловолокном. Считается, что в процессе сверления отверстий ПП стекловолокно оголяется, вследствие чего на стадии активации затрудняется адсорбция на отрицательно заряженном стекловолокне одноимённо заряженных мицелл активатора, что приводит к непокрытиям отверстий медью. Для предотвращения этих дефектов в растворы очистителя вводят т.н. кондиционеры – компоненты, которые, адсорбируясь на поверхности отверстия, нейтрализуют отрицательный заряд поверхности или даже изменяют его на положительный [105].

В качестве компонентов, обладающих «кондиционирующим эффектом», могут быть использованы азотсодержащие соединения с частичным положительным зарядом на атоме азота, например, четвертичные аммонийные соли, аминоспирты, такие как моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин и пр. [114].

Следует отметить, что сведения об *экспериментальном подтверждении* факта перезарядки поверхности диэлектрика на данной стадии обработки ПП в литературе отсутствуют.

Для очистки и кондиционирования поверхности отверстий печатных плат в промышленности применяют как кислые, так и щелочные растворы. Преимуществами щелочных растворов являются высокая смачиваемость ими диэлектрика, что весьма значимо для проникновения раствора в отверстия малого диаметра.

С учетом изложенного был составлен базовый раствор очистки-кондиционирования, содержащий в качестве ПАВ, согласно рекомендациям, первичные оксиэтилированные высшие жирные спирты фракций C12–C14 в количестве (0,6–1,2 г/л) и кондиционирующую добавку, в качестве которой был исследован ряд веществ (таблица 3.12), способных, вследствие строения их молекул, адсорбировавшись на поверхности диэлектрика, изменять его поверхностный заряд (полиэтиленгликоли различной длины цепи, соли полиакриловой кислоты, моноэтаноламин, соли фосфоновых кислот, четвертичные этоксилированные алкиламины, гидрофильные катионные азотсодержащие полимеры и др.) [100].

В таблице 3.12 приведены исследованные добавки и результаты измерения ξ -потенциала поверхности стекловолокна до и после стадии очистки-кондиционирования, в т.ч. и в растворе зарубежного аналога [100]. Определение ξ -потенциала измельченного стекловолокна, обработанного в растворах кондиционеров, проводили в соответствии с п. 2.3.3 Методики экспериментов.

Таблица 3.12 – Результаты измерения ξ -потенциала частиц стекловолокна

№	Состав раствора кондиционирования	Концентрация, г/л	ξ -потенциал, мВ
1.	До стадии очистки-кондиционирования	–	–17,0
2.	ПЭГ 400	0,3	–15,0
		0,6	–15,0
		0,9	–15,5
		1,2	–15,5
3.	ПЭГ 8000	0,3	–16,2
		0,6	–16,8
		0,9	–17,0
		1,2	–17,3

Продолжение таблицы 3.12

4.	Акриловый сополимер	0,1	–17,4
		0,25	–17,4
		0,5	–17,4
5.	Натриевая соль полиакриловой кислоты	0,6	–15,0
		0,9	–15,4
		1,2	–15,6
6.	Первичные оксиэтилированные высшие жирные спирты фракций C12-C14 (ОЭВЖС)	0,6	+17,5
		1,0	+18,5
		1,2	+22,1
7.	Моноэтаноламин (МЭА)	0,6	+14,0
		1,2	+14,5
		1,8	+14,6
		2,4	+15,0
8.	6 + Моноэтаноламин	0,6	+17,1
		1,2	+17,5
		1,8	+18,9
		2,4	+19,7
9.	6 + четвертичный этоксилированный алкиламин	0,3	–3,3
		0,6	–0,5
		1,1	+6,8
		1,5	+9,7
10.	6 + катионный азотсодержащий полимер (K1)	0,5	+14,2
		1,0	+27,2
		1,5	+43,4
		2,0	+44,2
11.	6 + катионный азотсодержащий полимер (K2)	0,5	+15,4
		1,0	+25,5
		1,5	+34,0
		2,0	+35,8
12.	8 + K1 (0,6 г/л) + K2 (0,6 г/л)	–	+44,1
13.	После кондиционирования в растворе зарубежного аналога	–	+38,1

Как видно из приведенных в таблице 3.12 данных, после обработки поверхности стекловолокна в растворе полимерных добавок (п.п. 2–5) существенного изменения отрицательного заряда поверхности не происходит.

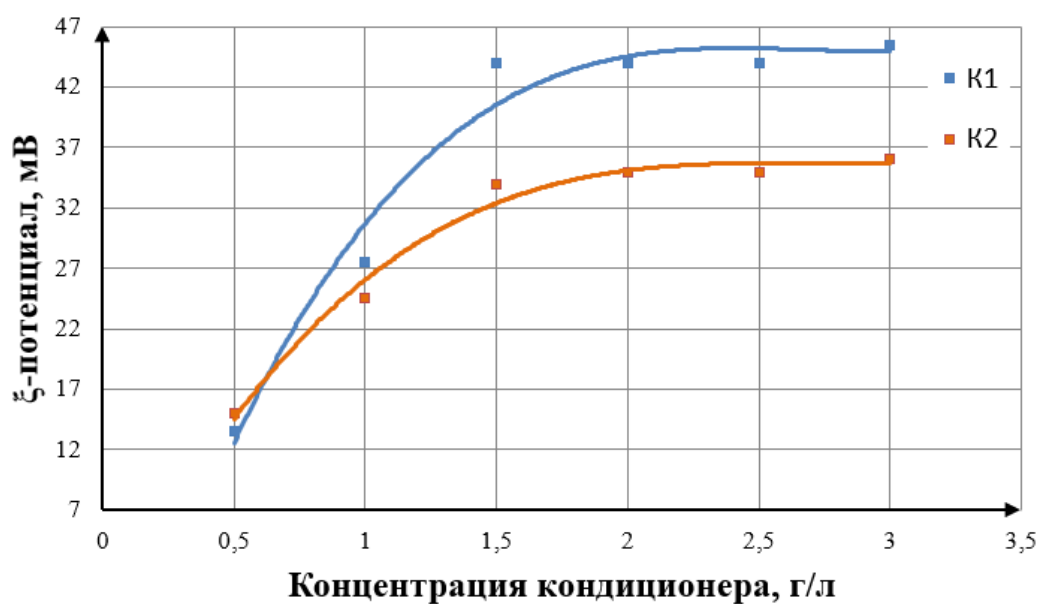
Перезарядка поверхности стекловолокна происходит в растворе оксиэтилированных высших жирных спиртов до +22,1 мВ.

При обработке в растворе соединений из класса четвертичных этоксилированных алкиламинов отрицательный заряд понижается с ростом их концентрации и достигает значений около $\sim +10$ мВ.

В присутствии в кондиционирующем растворе МЭА (2,4 г/л) и первичных оксиэтилированных высших жирных спиртов (1,2 г/л) стекловолоконно перезаряжается до значений +15 и + 22 мВ соответственно. При сочетании указанных соединений (п. 8 таблица 3.12) поверхность стекловолокна приобретает заряд +19,7 мВ.

В качестве кондиционирующих соединений были исследованы К1 и К2 из класса гидрофильных катионных азотсодержащих полимеров. Добавление их к раствору, содержащем первичные оксиэтилированные высшие жирные спирты фракций С12–С14 и МЭА, приводит к возрастанию заряда поверхности стекловолокна до +44 и +35 мВ [105].

Ни рисунке 3.30 представлены зависимости ξ -потенциала стекловолокна от концентрации К1 и К2 в растворах очистки-кондиционирования, содержащих 2,3 г/л первичных оксиэтилированных высших жирных спиртов и 2,4 г/л моноэтаноламина [105].



Рисунке 3.30 – Зависимость ξ -потенциала стекловолокна от концентрации К1 и К2 в растворе кондиционирования (t 55°C, τ 10 мин)

Было установлено, что при совместном введении добавок К1 и К2 удастся добиться высокого качества меднения сквозных отверстий (при сохранении той же степени перезарядки) при меньших суммарных концентрациях этих добавок (п. 12 таблица 3.12).

Т.о., экспериментально подтверждено, что в процессе подготовки диэлектрика к химическому меднению, на стадии очистки-кондиционирования в присутствии в растворе поверхностно-активных соединений К1 и К2 происходит перезарядка поверхности диэлектрика с -17 мВ на $+44,5$ мВ. Этот факт в дальнейшем на стадии палладиевой активации будет способствовать электростатической адсорбции отрицательно заряженных мицелл активатора [114].

В таблице 3.13 представлена составы исследованных растворов очистки-кондиционирования, содержащие в качестве ПАВ первичные оксиэтилированные высшие жирные спирты, МЭА и кондиционирующие добавки К1 и К2. Активацию поверхности диэлектрика проводили в растворе коллоидного активатора зарубежного аналога в течение 5 мин при температуре раствора 50°C .

Таблица 3.13 – Составы исследуемых растворов очистки-кондиционирования (t $50\text{--}55^{\circ}\text{C}$; τ 10 мин)

№ раствора	Концентрация компонента, г/л			
	МЭА	Оксиэтилированные жирные спирты	К1	К2
1	2,4	2,3	0,6	0,2
2	2,4	2,3	0,6	0,4
3	2,4	2,3	0,6	0,6
4	2,4	2,3	0,6	0,8
5	2,4	2,3	0,6	1,0
6	2,4	2,3	0,6	1,2
7	2,4	2,3	0,2	0,2
8	2,4	2,3	0,4	0,2
9	2,4	2,3	0,8	0,2
10	2,4	2,3	1,0	0,2
11	2,4	2,3	1,2	0,2
12	2,4	2,3	—	2,0
13	2,4	2,3	2,0	—

Результаты исследования сплошности химического медного покрытия в отверстиях тест-купонов, обработанных в растворах, указанных в таблице 3.13, приведены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Зависимость сплошности химического медного покрытия (в баллах) от состава раствора очистки-кондиционирования

№ раствора	Ø _{отв} , мм			
	0,2	0,4	0,8	1,0
1	D10	D10	D10	D10
2	D10	D10	D10	D10
3	D10	D10	D10	D10
4	D10	D10	D10	D10
5	D10	D10	D10	D10
6	D10	D10	D10	D10
7	D10	D10	D9/10	D9
8	D10	D10	D10	D10
9	D10	D10	D10	D10
10	D10	D10	D10	D10
11	D10	D10	D10	D10
12	D6	D7	D8	D7
13	D6	D8	D8	D9
Зарубежный аналог	D10	D10	D10	D10

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что сплошные медные покрытия получаются при совместном содержании компонентов K1 и K2 в растворе очистки-кондиционирования в широком диапазоне концентраций (0,2–1,2). При этом показатели сплошности покрытия сохраняются при уменьшении суммарных концентраций K1 и K2 в кондиционирующем растворе в 1,5 раза.

Было исследовано влияние концентраций компонентов раствора очистки-кондиционирования, содержащий кондиционирующие добавки K1 и K2, на качество очистки медной фольги, и подобраны составы, содержащие в качестве ПАВ оксиэтилированные высшие жирные спирты и моноэтаноламин. Критериями оценки были краевой угол смачивания и сплошность водяной пленки. Образцы фольгированного диэлектрика перед обработкой в исследуемых растворах очистки-кондиционирования подготавливали в соответствии с п. 2.3.1 Методики экспериментов. Поверхность считали отмытой от гидрофобных загрязнений в том случае, когда величина краевого угла смачивания на отмытой поверхности

совпадала с величиной краевого угла смачивания на исходной (подготовленной по п. 2.3.1 Методики экспериментов технологии) поверхности образца фольгированного диэлектрика равной 30° .

Результаты измерения краевого угла смачивания и сплошности водяной пленки на поверхности медной фольги после очистки-кондиционирования в зарубежном аналоге приведены в таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Краевой угол смачивания и сплошность водяной пленки после обработки фольгированного диэлектрика в зарубежном аналоге

Состояние поверхности	Краевой угол смачивания $\Theta,^\circ$	Сплошность, с
Загрязненная поверхность	85	0
После очистки в зарубежном аналоге	30	60

Как видно из рисунка 3.31 краевой угол смачивания на фольгированном диэлектрике, обработанном в растворах на основе К1 и К2, с увеличением концентрации оксиэтилированных высших жирных спиртов до 1,5 г/л, снижается до 40° .

При концентрации оксиэтилированных высших жирных спиртов выше 1,5 г/л достигаются значения по сплошности водяной пленки 55 секунд (рисунок 3.32).

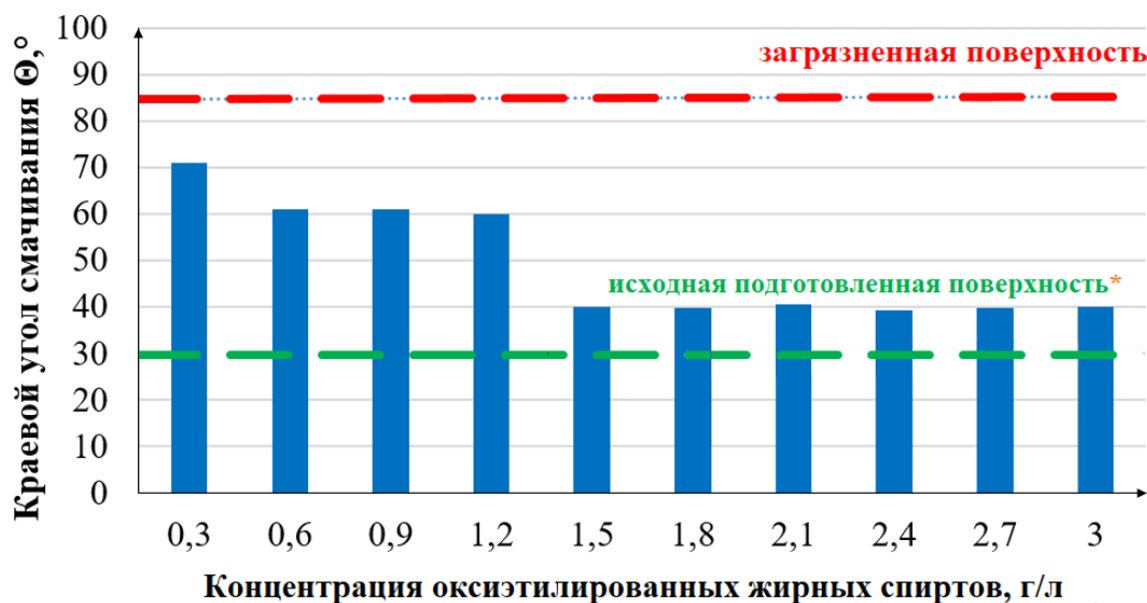


Рисунок 3.31 – Зависимость краевого угла смачивания от концентрации оксиэтилированных высших жирных спиртов в растворе: 0,3–3,0 г/л ОЭВЖС, 0,6 г/л К1, 0,6 г/л К2 ($t\ 55^\circ\text{C}$, $\tau\ 10\ \text{мин}$)

*Подготовку поверхности фольгированного диэлектрика к испытаниям проводили по п. 2.3.1 Методики экспериментов

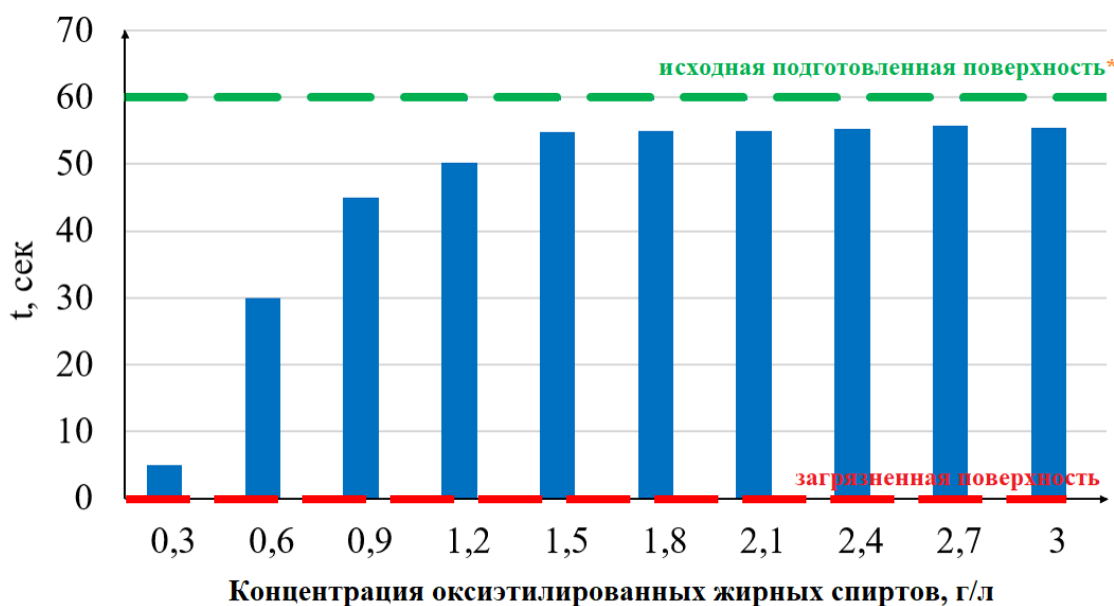


Рисунок 3.32 – Зависимость сплошности водяной пленки от концентрации оксиэтилированных высших жирных спиртов в растворе: 0,3–3,0 г/л ОЭВЖС, 0,6 г/л К1, 0,6 г/л К2 (t 55°C, τ 10 мин)

*Подготовку поверхности фольгированного диэлектрика к испытаниям проводили по п. 2.3.1 Методики экспериментов

Дополнительное введение в раствор кондиционирования, содержащий 2,1 г/л оксиэтилированных высших жирных спиртов, 0,6 г/л К1 и 0,6 г/л К2, моноэтаноламина позволяет снизить значение краевого угла смачивания до 29° и повысить значения сплошности водяной пленки до 60 с, что соответствует аналогичным показателям для зарубежного аналога (рисунки 3.33 и 3.34 соответственно).

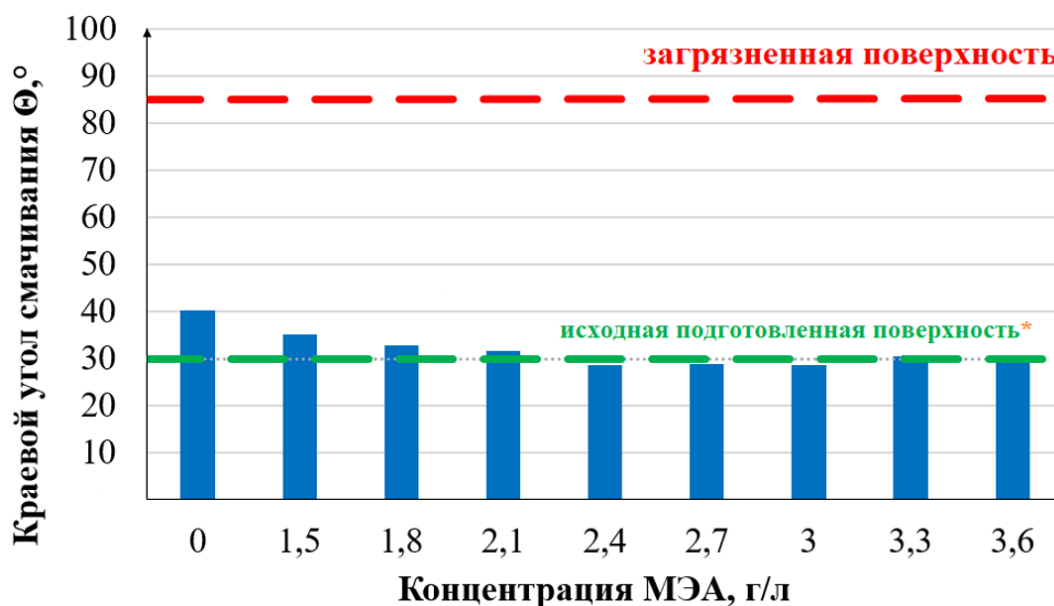


Рисунок 3.33 – Зависимость краевого угла смачивания от концентрации МЭА в растворе: 2,1 г/л ОЭВЖС, 0–3,6 г/л МЭА, 0,6 г/л К1, 0,6 г/л К2 (t 55°C, τ 10 мин)

*Подготовку поверхности фольгированного диэлектрика к испытаниям проводили по п. 2.3.1 Методики экспериментов

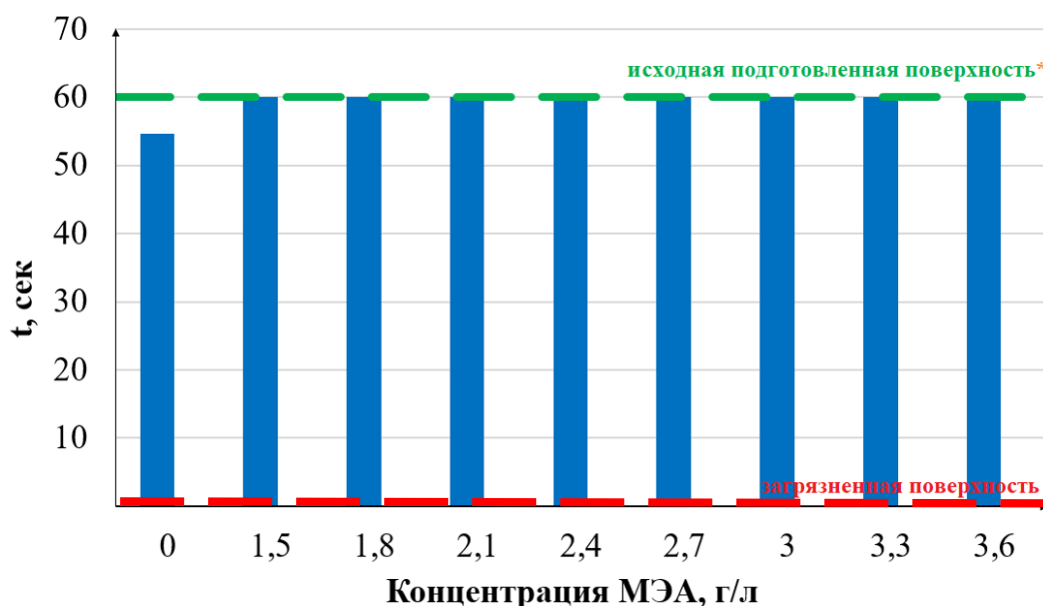


Рисунок 3.34 – Зависимость сплошности водной пленки от концентрации МЭА в растворе: 2,1 г/л ОЭВЖС, 0–3,6 г/л МЭА, 0,6 г/л К1, 0,6 г/л К2 (t 55°C, τ 10 мин)

*Подготовку поверхности фольгированного диэлектрика к испытаниям проводили по п. 2.3.1 Методики экспериментов

Была исследована зависимость сплошности медного покрытия в отверстиях тест-купонов от типа раствора очистки-кондиционирования при активации поверхности диэлектрика растворами коллоидного УМ-П1м и комплексных УМ-ПЛ1/УМ-ПЛ2 активаторов. Полученные результаты приведены в таблицах 3.16 и 3.17.

Таблица 3.16 – Сплошность химического медного покрытия (в баллах) на тест-купонах, обработанных в различных растворах очистки-кондиционирования при активации поверхности диэлектрика в растворе УМ-П1м

Тип раствора	Ø _{отв} , мм			
	0,2	0,4	0,8	1,0
Без стадии кондиционирования	D1	D4	D5	D5
Зарубежный аналог	D10	D10	D10	D10
УМ-Х1*	D10	D10	D10	D10

*Состав раствора УМ-Х1 (г/л): 2,1 ОЭВЖС, 2,1 МЭА, 0,6 К1, 0,6 К2. t 55°C, τ 10 мин

Из приведенных данных видно, что без кондиционирования получают несплошные покрытия. Т.о., экспериментально подтверждено, что раствор кондиционирования необходим в процессе подготовки поверхности диэлектрика перед химической металлизацией.

Таблица 3.17 – Сплошность химического медного покрытия (в баллах) на тест-купонах, обработанных в различных растворах очистки-кондиционирования при активации поверхности диэлектрика в растворе УМ-ПЛ1

Тип раствора	Ø _{отв} , мм			
	0,2	0,4	0,8	1,0
Без стадии кондиционирования	D1	D3	D4	D4
Зарубежный аналог	D10	D10	D10	D10
УМ-Х1*	D10	D10	D10	D10

*Состав раствора УМ-Х1 (г/л): 2,1 ОЭВЖС, 2,1 МЭА, 0,6 К1, 0,6 К2. t 55°C, τ 10 мин

Была исследована зависимость сплошности медного покрытия в отверстиях тест-купонов от температуры раствора очистки-кондиционирования и продолжительности обработки в нем. Полученные результаты приведены в таблицах 3.18 и 3.19.

Из полученных результатов видно, что оптимальными технологическими параметрами для раствора УМ-Х1 являются t 50–60°C и τ 5–10 мин. Повышение температуры выше 60°C и продолжительности процесса обработки более 10 минут нецелесообразно.

Таблица 3.18 – Зависимость сплошности химического медного покрытия (в баллах) от температуры раствора очистки-кондиционирования τ 10 мин

Температура раствора, °C	Ø _{отв} , мм			
	0,2	0,4	0,8	1,0
40	D7	D7	D6	D6
45	D7	D7	D6	D6
50	D10	D10	D10	D10
55	D10	D10	D10	D10
60	D10	D10	D10	D10

Таблица 3.19 – Зависимость сплошности химического медного покрытия (в баллах) от продолжительности обработки в растворе очистки-кондиционирования t 50°C

Продолжительность обработки, мин	$\varnothing_{\text{отв}}$, мм			
	0,2	0,4	0,8	1,0
4	D7	D7	D8	D8
5	D9	D10	D10	D10
8	D10	D10	D10	D10
10	D10	D10	D10	D10
12	D10	D10	D10	D10

Накопление ионов меди в растворе кондиционирования негативно сказывается на качестве получаемых химических покрытий. Из литературных данных известно, что допустимо накопление в растворе 2 г/л Cu^{2+} , после чего раствор сливают. Было исследовано влияние концентрации Cu^{2+} в растворе очистки-кондиционирования УМ-Х1 на сплошность химического медного покрытия в отверстиях тест-купона. Результаты представлены в таблице 3.20.

Таблица 3.20 – Сплошности химического медного покрытия (в баллах) в отверстиях тест-купонов, обработанных в растворе УМ-Х1 с различным содержанием ионов Cu^{2+}

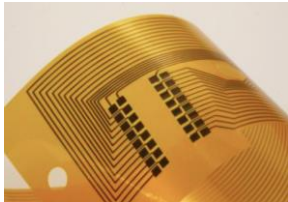
Конц. Cu^{2+} в р-ре, г/л	$\varnothing_{\text{отв}}$, мм			
	0,2	0,4	0,8	1,0
0,5	D10	D10	D10	D10
1,0	D10	D10	D10	D10
1,5	D10	D10	D10	D10
2,0	D10	D10	D10	D10
2,5	D8	D8	D9	D9
3,0	D6	D6	D7	D7

Как видно из полученных результатов, для раствора УМ-Х1 допустимо накопление ионов меди не больше 2,5 г/л, что выше для аналогичного показателя для зарубежного аналога (2 г/л).

Разработана композиция УМ-Х1 для стадии очистки-кондиционирования, содержащая (г/л): 1,5–3,0 моноэтаноламина, 1,5–3,0 смеси оксиэтилированных синтетических высших жирных спиртов, 0,6–0,8 г/л КПАВ К1, 0,6–0,8 г/л КПАВ К2, позволяющая перезаряжать поверхность диэлектрика и одновременно очищать поверхность ПП при рабочих параметрах процесса: t 50–55°C, τ 5–10 мин, в т.ч. при использовании для очистки-кондиционирования отверстий в платах на основе других диэлектрических материалов [100].

Была исследована перезаряжающая способность раствора очистки-кондиционирования УМ-Х1 для полиимида DuPont Pyrolux AP8525, используемого для изготовления гибких ПП, и материала Rogers RO 4000 (стеклоткань, пропитанная эпоксидной смолой с наполнителем – керамические микрочастицы) – для СВЧ плат. Результаты измерения приведены в таблице 3.21.

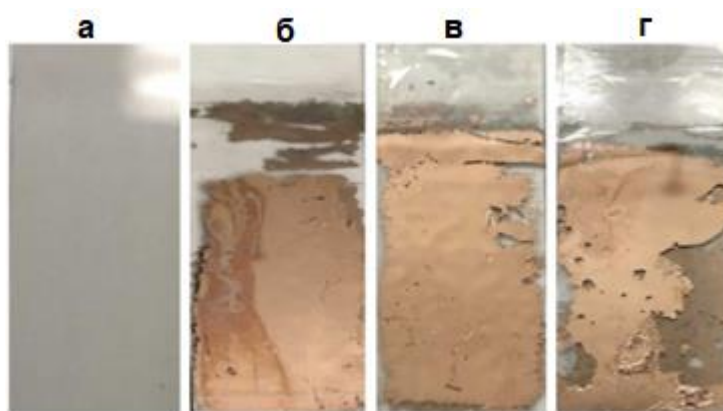
Таблица 3.21 – Результаты измерения ξ -потенциала частиц измельченного полиимида

№ п/п	Раствор	ξ -потенциал, мВ	
		Полиимид 	Rogers RO 4000 
1	До обработки в растворе очистки-кондиционирования	–31,6	–25,0
2	Зарубежный аналог	+19,2	+15,2
3	УМ-Х1	+24,5	+23,7

Исходя из представленных результатов, можно предположить, что разработанная композиция УМ-Х1 будет пригодная для очистки-кондиционирования заготовок печатных плат на основе полиимида и стекловолокна с керамическим наполнителем.

Как отмечалось выше, отрицательный заряд поверхности отверстий ПП придает стекловолокно – армирующий компонент диэлектрика базового материала – основы ПП, которое оголяется в процессе сверления отверстий. С учетом этого для сравнения кондиционирующего эффекта было исследовано, как осаждается

химическое медное покрытие на активированную в коллоидном палладиевом активаторе поверхность стекла, обработанного в растворе УМ-Х1, зарубежном растворе кондиционирования, а также обработанного последовательно в две стадии, в несовмещённых растворах очистки и кондиционирования. Приведенные на рисунке 3.35 фотографии медненных стеклянных образцов иллюстрируют, что композиция УМ-Х1 не уступает по кондиционирующей способности зарубежному аналогу, а разделение стадий очистки и кондиционирования нецелесообразно, поскольку не способствует повышению эффективности процесса подготовки поверхности к металлизации [114].



а) без очистки-кондиционирования; б) после очистки-кондиционирования в растворе зарубежного аналога; в) после очистки-кондиционирования в растворе УМ-Х1;
г) I стадия – очистка: 0,6 г/л оксиэтилированных высших жирных спиртов; 3,0 г/л МЭА;
II стадия – кондиционирование: 0,6 г/л К1 и 0,6 г/л К2

Рисунок 3.35 – Фотографии поверхности стеклянных образцов с медным покрытием

3.4 Разработка процесса микротравления

Процесс микротравления предназначен для удаления оксидных пленок и развития микрорельефа поверхности меди (ТПР на внешних слоях, а также медные пояски в отверстиях МПП), необходимого для увеличения адгезии последующих покрытий.

Следует отметить, что современные технологии производства ПП с учетом используемого оборудования предусматривают продолжительность процесса микротравления перед металлизацией отверстий до 180 с, при этом средняя толщина слоя стравившейся меди не должна превышать 1,2 мкм. Т.о., скорость

микротравления должна быть в интервале 0,4–0,8 мкм/мин. При скоростях выше 0,8 мкм/мин происходит нежелательное перетравливание поверхности.

Были определены показатели микрорельефа поверхности меди, формирующегося в результате микротравления в растворах зарубежных аналогов: R_a 0,173 мкм и R_z 0,955 мкм.

В качестве растворов травления меди были исследованы растворы серной кислоты с добавлением различных окислителей. Наиболее воспроизводимые результаты были получены при использовании в качестве окислителя персульфата натрия ($Na_2S_2O_8$) [112].

Исследования показали, что с ростом концентрации персульфата натрия и серной кислоты в растворе микротравления скорость травления, как и следовало ожидать, возрастает. Добавление в раствор микротравления небольшого количества ионов меди способствует более равномерному травлению медной поверхности и формированию более однородного микрорельефа, а также несколько увеличивает скорость травления медной поверхности [100].

Была исследована зависимость скорости травления медной фольги от концентрации персульфата натрия при содержании в растворе 35 г/л серной кислоты (96%) и 0,5 г/л Cu^{2+} в виде пентагидрата сульфата меди (рисунок 3.36).

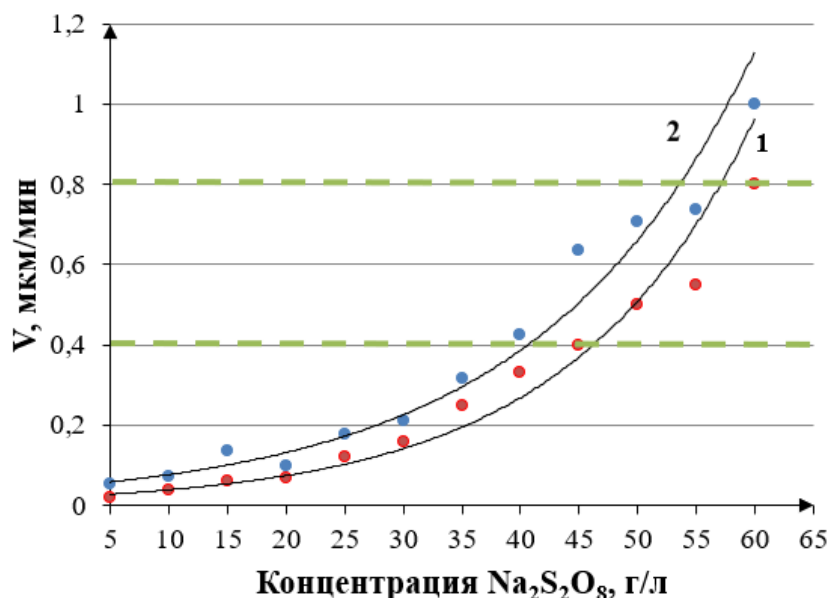


Рисунок 3.36 – Зависимость скорости травления меди с поверхности фольгированного диэлектрика от концентрации окислителя в отсутствии (1) и присутствии (2) 0,5 г/л ионов Cu^{2+} . Состав раствора (г/л): 35 H_2SO_4 . t 35°C

Исследования показали, что с ростом концентрации персульфата натрия в растворе микро травления скорость травления, как и следовало ожидать, возрастает. Учитывая допустимую скорость травления интервал рабочих концентраций персульфата натрия составляет 35–60 г/л при содержании в растворе микро травителя 35 г/л H_2SO_4 и 0,5 г/л Cu^{2+} [112].

При увеличении концентрации серной кислоты до 30 г/л скорость травления возрастает (рисунок 3.37). Допустимым содержанием серной кислоты (96%) в растворе микро травления для обеспечения скорости травления в диапазоне 0,4–0,8 мкм/мин является 10–40 г/л.

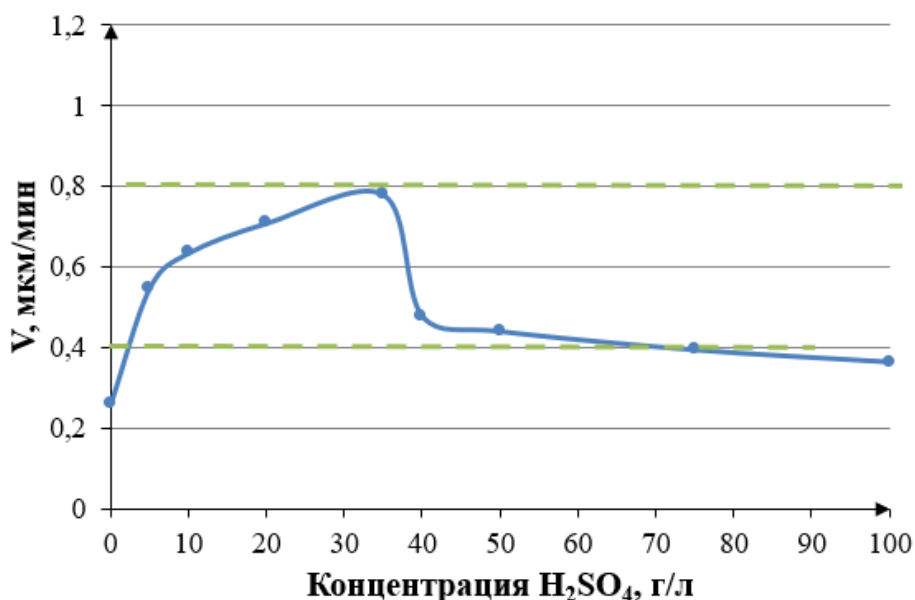


Рисунок 3.37 – Зависимость скорости травления (мкм/мин) меди с поверхности фольгированного диэлектрика от концентрации серной кислоты (96%) в растворе микро травления. Состав раствора (г/л): 55 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0,5 Cu^{2+} . t 35°C

Установлено, что с ростом температуры от 20°C до 45°C скорость травления меди с поверхности фольгированного диэлектрика в растворе, содержащем 55 г/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 35 г/л H_2SO_4 и 0,5 г/л Cu^{2+} , возрастает с 0,3 до 1,9 мкм/мин (рисунок 3.38). При температурах свыше 35°C наблюдается перетравливание поверхности.

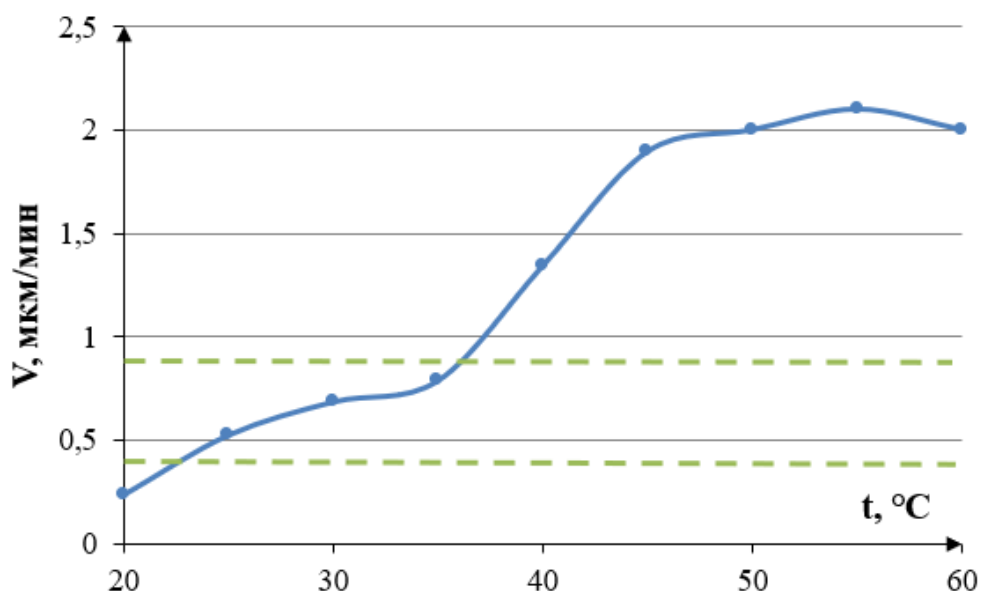


Рисунок 3.38 – Зависимость скорости травления (мкм/мин) меди с поверхности фольгированного диэлектрика от температуры рабочего раствора микротравления.

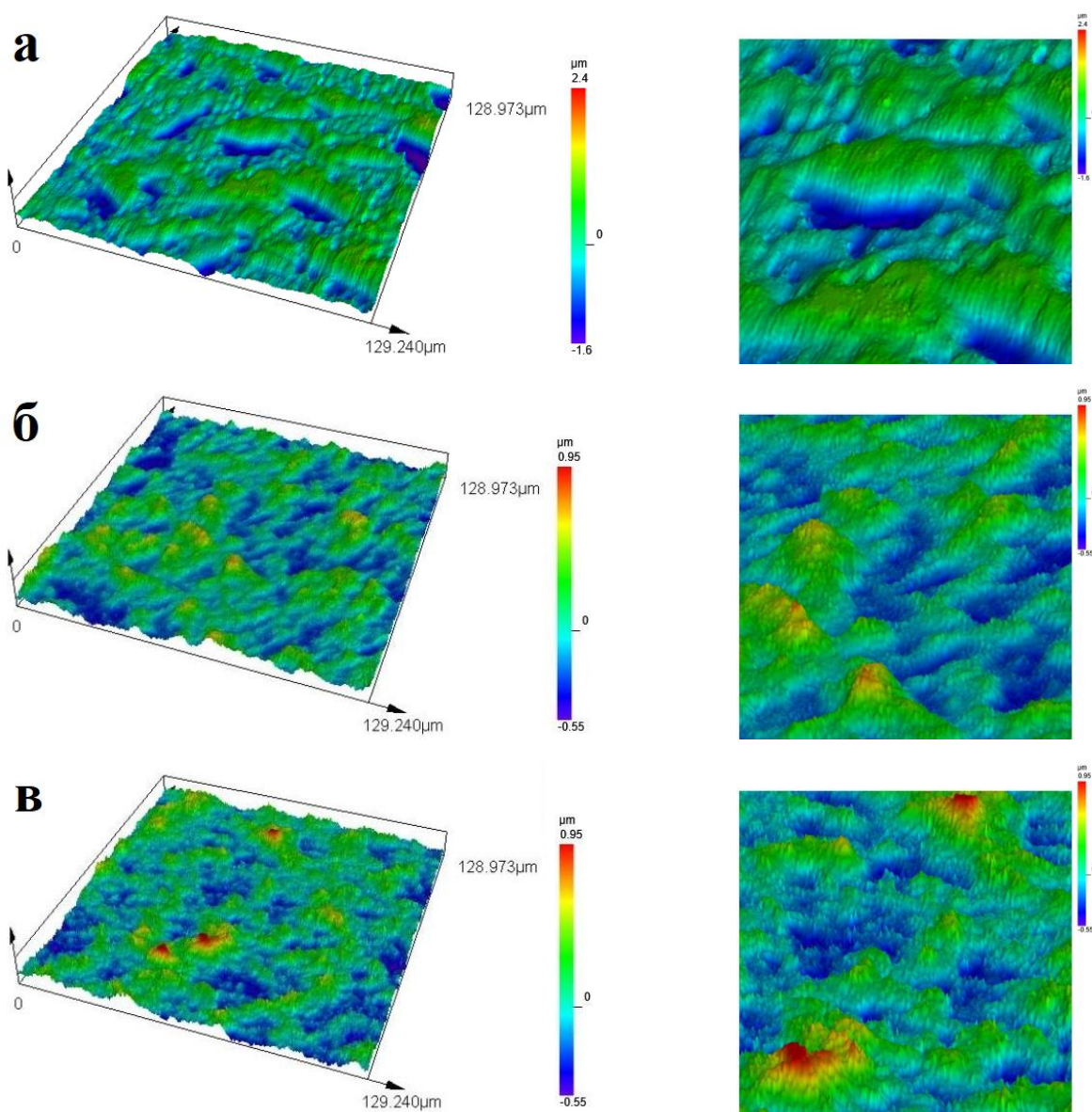
Состав раствора (г/л): 55 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 35 H_2SO_4 , 0,5 Cu^{2+} . τ 60 с

Таким образом, оптимальными параметрами для раствора микротравления, содержащего (г/л) 35–60 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 10–40 H_2SO_4 , 0,5 Cu^{2+} (далее УМ-X2), являются t 25–35°C и τ 30–180 с [112].

С целью изучения формируемого микрорельефа на медной поверхности фольгированного диэлектрика после обработки в растворе микротравителя на конфокальном лазерном микроскопе OLYMPUS LEXT4100 были получены фотографии (x2147) поверхности и значения шероховатости R_a и R_z .

Как видно из рисунка 3.39 и таблицы 3.22 структура и шероховатость медной фольги после обработки в УМ-X2 сопоставима с теми же характеристиками для зарубежного аналога.

Из литературных данных известно, что скорость травления меди с поверхности фольгированного диэлектрика можно снизить за счет введения в раствор таких добавок, как 1,2,3-бензотриазол (БТА), фенолсульфонат натрия и другие соединения, которые используются в качестве ингибиторов процесса коррозии меди. Было исследовано влияние концентрации БТА на скорость травления медной поверхности в растворе УМ-X2 (рисунок 3.40).



а) до травления; б) после травления в УМ-Х2; в) после травления в зарубежном аналоге
Рисунок 3.39 – Фотографии (х2147) поверхности фольгированного диэлектрика

Таблица 3.22 – Параметры шероховатости R_a и R_z фольгированного диэлектрика

Состояние поверхности	R_a (мкм)	R_z (мкм)
До травления	0,045	0,285
После обработки в УМ-Х2	0,165	0,925
После обработки в зарубежном аналоге	0,173	0,955

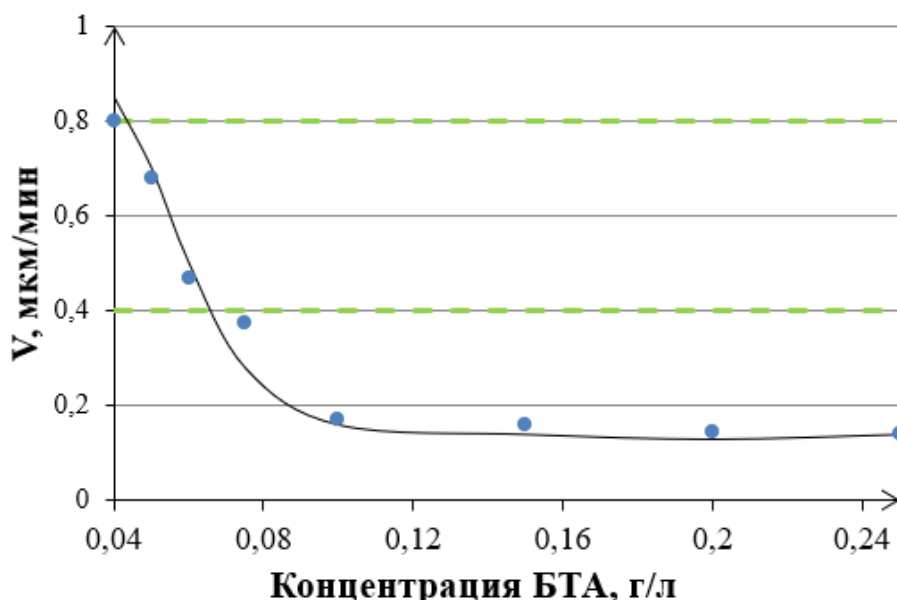


Рисунок 3.40 – Зависимость скорости травления поверхности фольгированного диэлектрика от концентрации БТА.

Состав раствора (г/л): 55 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 35 H_2SO_4 , 0,5 Cu^{2+} . t 35°C

Показано, что при концентрациях БТА свыше 0,075 г/л происходит резкое снижение скорости травления меди, а также снижение показателей R_a (мкм) и R_z (мкм) с 0,165 и 0,925 до 0,137 и 0,662 соответственно. На фотографии медной поверхности (рисунок 3.41), обработанной в растворе УМ-Х2 с добавлением 0,05 г/л БТА, видно, что поверхность стала менее развитой.

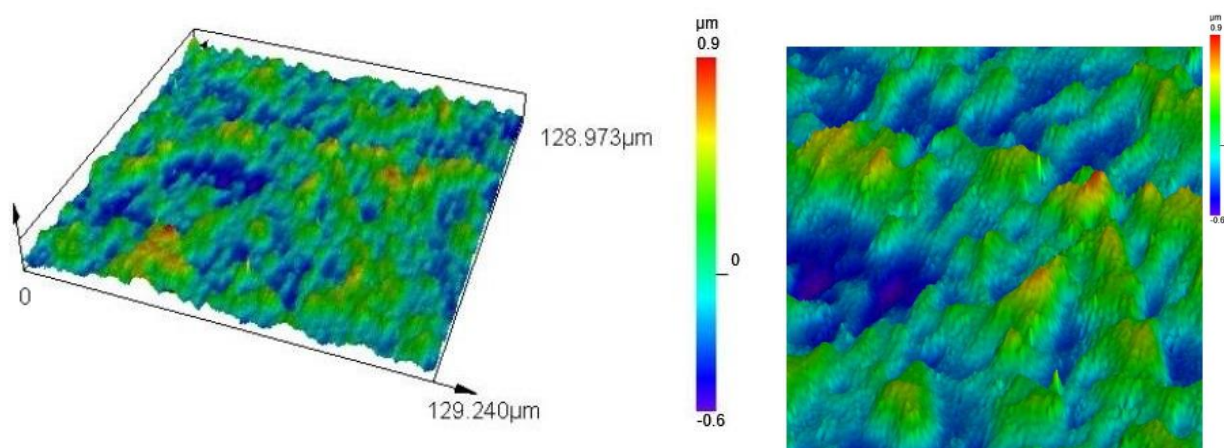


Рисунок 3.41 – Фотографии (x2147) поверхности фольгированного диэлектрика после микротравления в растворе УМ-Х2 с добавлением 0,05 г/л БТА

Была исследована зависимость скорости травления меди от температуры раствора УМ-Х2 с добавкой 0,05 г/л БТА (рисунок 3.42). Как видно из рисунка 3.42, введение БТА в раствор УМ-Х2 снижает скорость травления меди, а при

температуре выше 35°C наблюдается резкое снижение скорости травления меди до 0,25 мкм/мин. Также стоит отметить, что результаты измерений образцов, обработанных в одном и том же растворе микроотравления с добавкой БТА, получались разными.

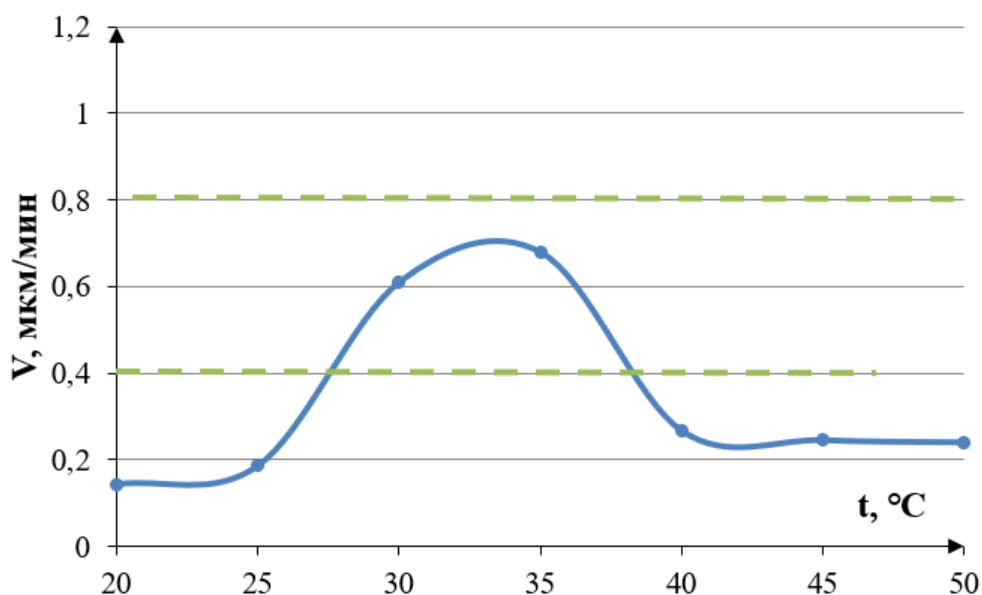


Рисунок 3.42 – Зависимость скорости травления меди с поверхности фольгированного диэлектрика (мкм/мин) от температуры рабочего раствора.

Состав раствора (г/л): 55 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 35 H_2SO_4 , 0,5 Cu^{2+} , 0,05 БТА. τ 60 с

В ходе эксплуатации раствора микроотравления происходит накапливание в нем ионов меди, и при достижении их предельно допустимой концентрации ванну полностью сливают. В связи с этим было исследовано влияние концентрации ионов Cu^{2+} на скорость травления меди в разрабатываемом растворе, т.е. определен ресурс раствора [112].

В таблице 3.23 представлены данные по скорости травления меди фольгированного диэлектрика от концентрации меди в растворе микроотравления УМ-Х2 не содержащего добавку БТА и с добавкой БТА. Как видно из представленных данных, в отсутствии БТА в растворе микроотравления сохраняется скорость травления даже при концентрации ионов меди 40 г/л, но при накоплении в рабочем растворе более 20 г/л ионов меди получается неравномерно шероховатый рельеф поверхности, как видно на фотографиях, полученных на конфокальном лазерном микроскопе (рисунок 3.43). Таким образом, было принято

решение отказаться от введения БТА в состав раствора микротравления УМ-Х2.

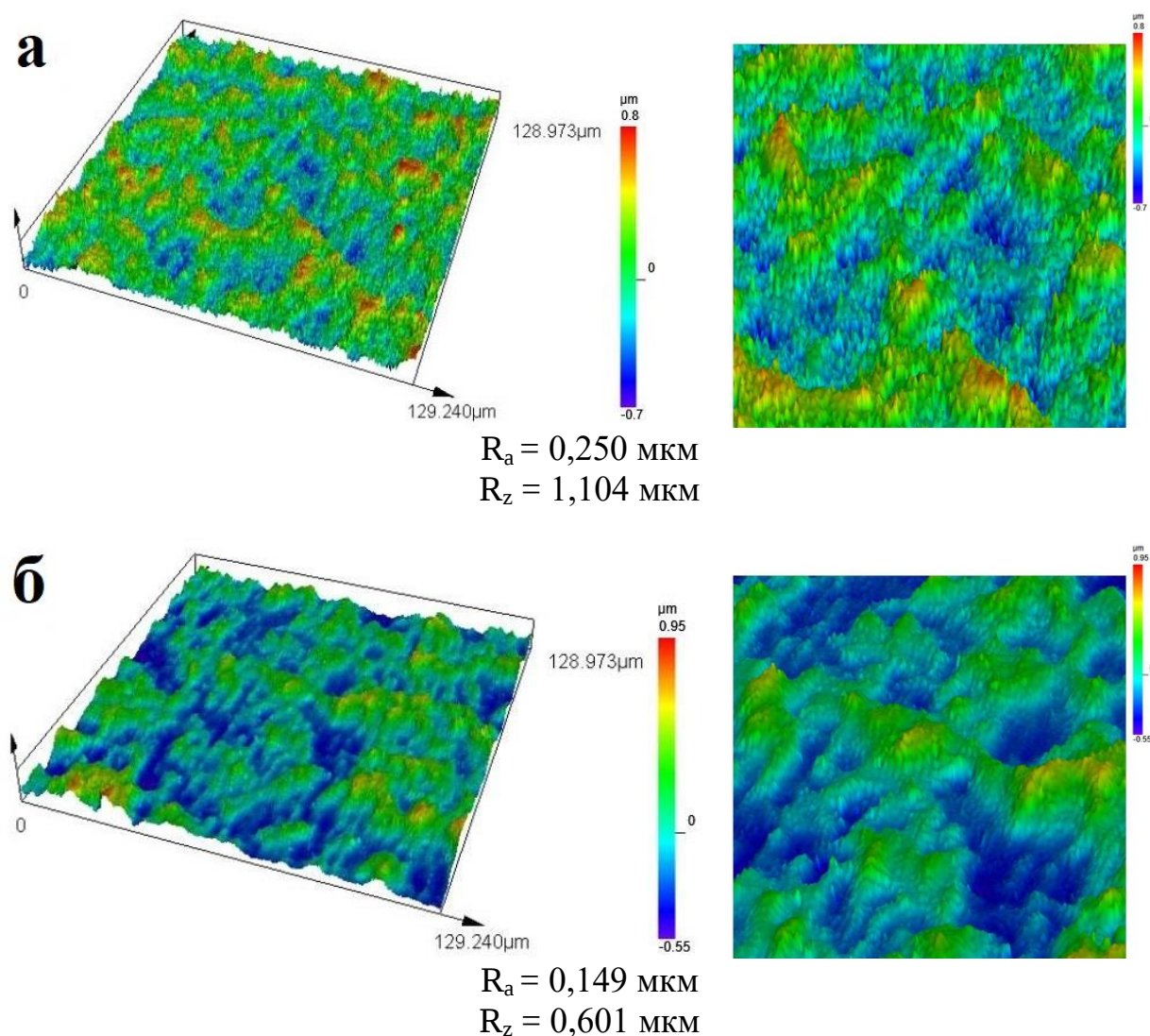
Таблица 3.23 – Зависимость скорости травления поверхности фольгированного диэлектрика в растворе микротравления от концентрации ионов меди. t 35°C

Концентрация ионов меди, г/л	Скорость травления, мкм/мин	
	УМ-Х2	УМ-Х2 + 0,05 г/л БТА
0	0,707	0,657
0,5	0,801	0,750
1	0,688	0,657
1,5	0,672	0,654
2	0,693	0,640
2,5	0,725	0,634
3	0,640	0,625
3,5	0,649	0,584
4	0,579	0,413
4,5	0,580	0,355
5	0,605	0,315
5,5	0,595	0,250
6	0,548	0,218
10	0,549	–
20	0,501	–
30	0,488	–

Исследования влияния введения ингибиторов коррозии на процесс микротравления показали, что в присутствии них можно добиться снижения скорости травления меди при сохранении требуемой шероховатости ее поверхности, однако, снижается ресурс растворов микротравления и стабильность достигаемых результатов по шероховатости поверхности. Ресурс раствора микротравления снижается из-за увеличения в нем ионов меди, приводящего к снижению скорости травления и необходимости полной замены ванны при достижении предельно допустимой концентрации по меди.

С учетом полученных результатов был разработан режим корректировки раствора микротравления. Содержание меди в рабочем растворе композиции УМ-Х2 не должно превышать 20 г/л. После достижения такого значения раствор подлежит полной или частичной замене. Экспериментально было показано, что

ориентировочно на корректировку расходуется 45 г композиции УМ-Х2 и 15 мл серной кислоты (96%) после обработки 1 м² поверхности заготовок печатных плат.



а – на краю образца; б – в середине образца

Рисунок 3.43 – Фотографии (x2147) поверхности фольгированного диэлектрика после микроотравления в растворе УМ-Х2 при концентрации ионов меди 25 г/л

Было исследовано влияние стадии микроотравления на качество медных покрытий, осажденных в отверстиях фольгированного диэлектрика Ø от 0,2 до 1 мм. Качество медного покрытия было оценено по методу «звездное небо». Показано, что замена в технологическом процессе зарубежного аналога стадии микроотравления на УМ-Х2 не повлияло на качество покрытия – по методу «звездное небо» балл D10 (рисунок 3.44).

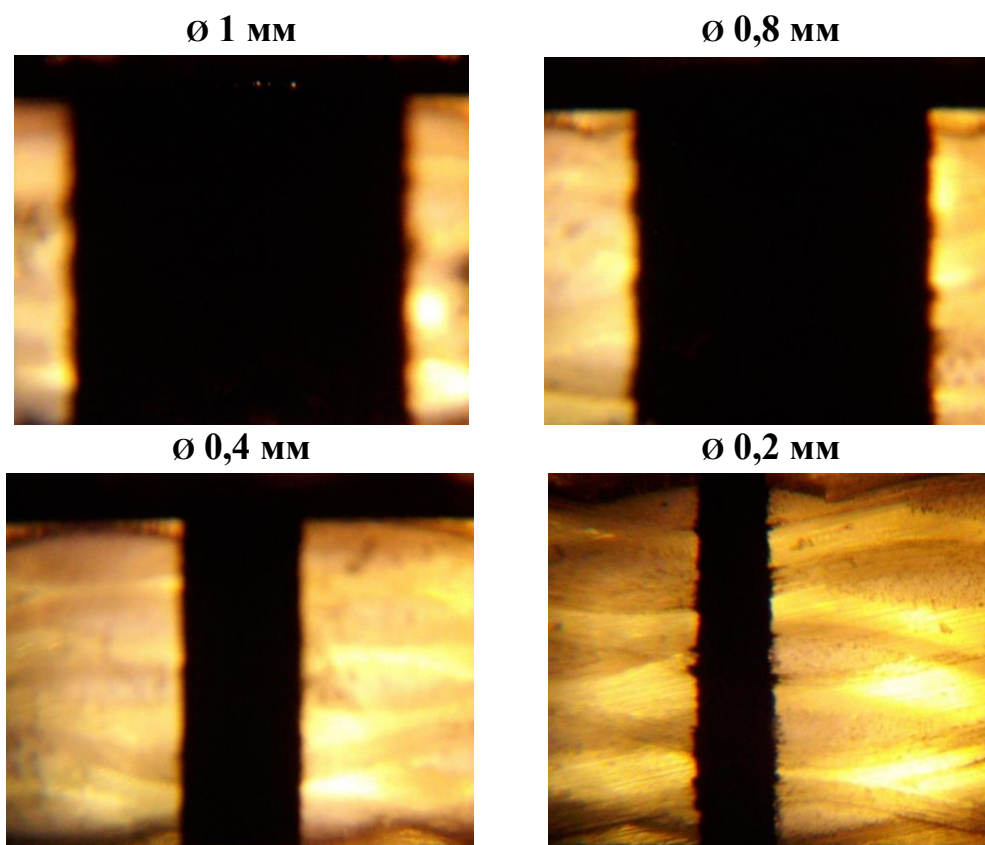


Рисунок 3.44 – Фотографии отверстий печатных плат с химическим медным покрытием (x80), подготовленных с применением микроотравителя УМ-Х2

В результате исследований разработан раствор, содержащий 35–60 г/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 10–40 г/л H_2SO_4 (96%) и 0,5 г/л Cu^{2+} (в виде сульфата меди), в котором при температуре $30 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение τ 30–180 с в результате травления формируется микрорельеф с показателями шероховатости R_a 0,165 мкм и R_z 0,925 мкм, при этом средняя толщина слоя стравившейся меди не превышает 1,2 мкм, что удовлетворяет современным требованиям к растворам микроотравления перед химическим меднением.

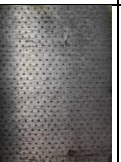
3.5 Сравнение технологических характеристик разработанных композиций и зарубежных аналогов

Таким образом были разработаны композиции для стадий очистки-кондиционирования, микроотравления и палладиевой активации поверхности ПП перед химическим меднением.

Приведенные в таблице 3.24 данные иллюстрируют, как изменяются в

течение процесса химического меднения омическое сопротивление и светопрозрачность поверхности диэлектрика, а также внешний вид образцов, подготовленных к металлизации по разработанной технологии УМ с использованием разработанных композиций. Скорость изменения указанных параметров свидетельствует о скорости наращивания поверхности диэлектрика медью. Образцы-объекты сравнения подготавливались по зарубежной технологии с применением зарубежных композиций. Приведенные результаты свидетельствуют, что по динамике формирования химического медного слоя разработанные композиции УМ превосходят зарубежные аналоги.

Таблица 3.24 – Изменение внешнего вида, светопрозрачности и омического сопротивления поверхности диэлектрика в процессе химического меднения (τ – длительность процесса химического меднения)

τ , с	5	10	15	20	40	60	300	1200
УМ								
R, Ом	48,11	31,41	12,39	4,56	1,46	0,60	0,11	0,04
Tr, %	15	9	4	0	0	0	0	0
Зарубежный аналог								
R, Ом	950	43,29	37,65	29,46	7,47	1,3	0,11	0,04
Tr, %	30	6	4	3	0	0	0	0

По сплошности химического медного покрытия в отверстиях тест-купона образцы, подготовленные по разработанной технологии (УМ), не уступают зарубежному аналогу и оцениваются баллом D10 (таблица 3.25 и рисунок 3.45).

Таблица 3.25 – Результаты теста «звездное небо»

Состав	$\Phi_{\text{отв}}$, мм			
	0,2	0,4	0,8	1,0
УМ	D10	D10	D10	D10
Зарубежный аналог	D10	D10	D10	D10

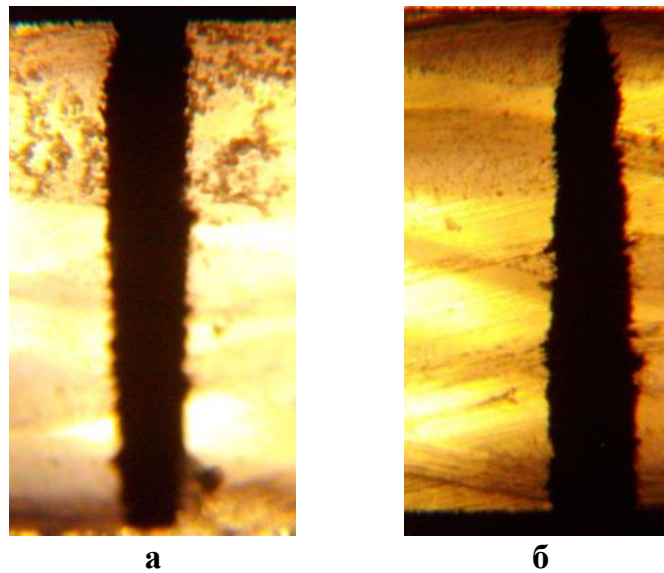


Рисунок 3.45 – Фотографии отверстий печатных плат с химическим медным покрытием (x80), подготовленных с применением композиций УМ (а) и зарубежных аналогов (б), $\varnothing_{\text{отв}}$ 0,2 мм

Глава 4 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ ОТВЕРСТИЙ К ХИМИЧЕСКОМУ МЕДНЕНИЮ

В рамках разработки технологического процесса подготовки поверхности ПП к металлизации были определены допустимые диапазоны концентраций компонентов в разработанных композициях, диапазоны изменения концентраций компонентов в рабочих растворах, а также режимные параметры процессов для каждой из стадий подготовки поверхности к металлизации. Принципиальная схема процесса подготовки поверхности заготовок печатных плат к химическому меднению представлена на рисунке 4.1.



Рисунок 4.1 – Схема технологического процесса подготовки поверхности заготовок печатных плат к химическому меднению

Исследовано изменение составов растворов в ходе эксплуатации для каждой стадии и с учетом полученных результатов разработаны и протестированы режимы корректировки каждого из рабочих растворов в процессе их эксплуатации при использовании в качестве корректирующих растворов исходных концентратов. Режимы корректировки включены в технологические инструкции на применение композиций для очистки-кондиционирования (УМ-Х1), микротравления (УМ-Х2), коллоидной палладиевой активации (УМ-П1м), комплексной палладиевой активации (УМ-ПЛ1 и УМ-ПЛ2), восстановления после комплексной палладиевой активации (УМ-ПЛВ), которые приведены в Приложении А.

4.1 Разработанная научно-техническая документация

Для контроля технологического процесса подготовки поверхности ПП к химическому меднению в условиях производства был разработан и утвержден комплект научно-технической документации:

1. Технологические инструкции (ТИ) на применение композиций УМ-Х1, УМ-Х2, УМ-П1м, УМ-ПЛ1, УМ-ПЛ2, УМ-ПЛВ (Приложение А).
2. Технические условия (ТУ) на композиции УМ-Х1, УМ-Х2, УМ-П1м, УМ-ПЛ1, УМ-ПЛ2, УМ-ПЛВ (Приложение Б).

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

4.2 Результаты тестирования электролита в заводских условиях

Разработанные композиции УМ успешно протестированы в цехе печатных плат на АО «НИЦЭВТ», получен акт испытаний (Приложение В).

Тестирование производили в соответствии с разработанными инструкциями на применение указанных композиций с соблюдением рекомендуемых составов и режимных параметров. Результаты тестирования сравнивали с аналогичными характеристиками зарубежных аналогов компаний J-Kem International и Room&Naas.

Заключение по результатам тестирования:

1. Сплошность химических медных покрытий в отверстиях МПП с аспектным отношением 10:1, полученных по разработанной технологии с применением тестируемых композиций, осыпаемость и адгезия к диэлектрику покрытия не уступают покрытиям, полученным с применением зарубежных аналогов. Сплошность химических медных покрытий оцениваются максимальным

баллом (D10) по тесту Backlight test.

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что с увеличением преобладающего гидродинамического диаметра мицелл коллоидного активатора с 90 нм до 221 нм время полной затяжки активированной поверхности отверстий ПП в процессе химического меднения возрастает с 15 до 80 с.

2. Обнаружено, что зависимость стабильности раствора коллоидного активатора от размера его мицелл имеет экстремальный характер, а максимальная стабильность раствора соответствует преимущественному ГДД, равному 105 ± 5 нм.

3. Установлена зависимость преимущественного ГДД коллоидного активатора от *скорости и порядка смешивания* растворов его компонентов.

4. Показано, что достичь оптимальных значений размеров мицелл палладиевого активатора и его максимальной стабильности возможно только при двухстадийном смешивании компонентов активатора.

5. Установлено, что наиболее стабильными являются коллоидные активаторы с преимущественным ГДД мицелл, равным $100 \div 175$ нм. Показано, что коллоидные системы с таким размером мицелл формируются при отношении мольных концентраций $\text{Sn}^{2+}:\text{Pd}^{2+}$, равном 10:1 на первой стадии смешивания и 50:1 – в готовом концентрате.

6. Показано, что с увеличением температуры смешиваемых компонентов концентрата коллоидного активатора до 60°C диаметр формирующихся мицелл активатора снижается, а дальнейший рост температуры на размере мицелл не сказывается.

7. Разработана технология изготовления концентрата коллоидного активатора путем поэтапного смешивания промежуточных композиций с ультразвуковой обработкой между этапами, позволяющая формировать коллоидную систему с оптимальным ГДД мицелл и узким интервалом их дисперсности, превосходящую по эксплуатационным характеристикам зарубежные аналоги.

8. Установлены поверхностно-активные вещества – азотсодержащие

соединения, применение которых в растворе очистки-кондиционирования обеспечивает перезарядку поверхности диэлектрика перед металлизацией, и показано, что это способствует сокращению времени полной затяжки поверхности диэлектрика химическим медным слоем. Определено, что в процессе очистки-кондиционирования происходит изменение заряда поверхности диэлектрика базового материала на основе эпоксидной смолы и стекловолокна (FR-4) с -17 до $+44$ мВ, полиимида (DuPont Pyrolux AP8525) с -30 до $+35$ мВ.

9. Разработаны импортозамещающие процессы очистки-кондиционирования, микротравления, палладиевой активации (коллоидный и два комплексных активатора) поверхности диэлектрика перед химическим меднением сквозных отверстий печатных плат, а также композиции для их реализации, не уступающие зарубежным аналогам по технологичности и достигаемым результатам.

10. Полученные результаты могут быть использованы для организации отечественного производства композиций для подготовки поверхности ПП перед химическим меднением, а также для развития и совершенствования теории и практики обработки поверхности в производстве печатных плат.

11. Использование разработанных способов регулирования размеров мицелл коллоидного активатора и установленных закономерностей их влияния на процесс активации может быть продолжением работы по дальнейшему совершенствованию технологии палладиевой активации диэлектриков различных типов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПП	–	печатная плата
ТПР	–	токопроводящий рисунок
ГДД	–	гидродинамический диаметр
ЭРИ	–	электрорадиоизделия
ОПП	–	односторонняя печатная плата
ДПП	–	двухсторонняя печатная плата
МПП	–	многослойная печатная плата
ЖПП	–	жесткие печатные платы
ГПП	–	гибкие печатные платы
ГЖПП	–	гибко-жесткие печатные платы
ГПК	–	гибкие печатные кабели
СВЧ	–	высокочастотные печатные платы
СПФ	–	сухой пленочный фоторезист
ПАВ	–	поверхностно-активное вещество
ТИ	–	технологическая инструкция
ТУ	–	технические условия
МЭА	–	моноэтаноламин
БТА	–	1, 2, 3-бензотриазол

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 23770-79. Платы печатные. Типовые технологические процессы химической и гальванической металлизации. 1995. 35 с.
2. ОСТ 107.460092.028-96 Платы печатные. Технические требования к технологии изготовления. М., 1997. 94 с.
3. Технология изготовления печатных плат: [учеб. пособие] / Л.А. Брусницына, Е.И. Степановских; [науч. ред. В.Ф. Марков]. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. 200 с.
4. ГОСТ 23752-79. Платы печатные. Общие технические условия (с изменениями № 1-5). 1992. 42 с.
5. Gilleo K. The History of the Printed Circuit Board // ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес, 2004. № 5. С. 38-39.
6. Федулова А.А., Котов Е.П., Явич Э.П. Многослойные печатные платы. М.: Сов. Радио, 1977. 247 с.
7. Медведев А., Сержантов А. Начальный курс производства электроники. Часть третья. Многослойные печатные платы // Технологии в электронной промышленности, 2015. № 3 (79). С. 40-46.
8. Ландквист Д., Медведев А., Салтыкова В. Печатные платы: системы прямой металлизации // Компоненты и технологии, 2003. № 3. С. 50-53.
9. Иванов С.В., Котляренко Н.И. Современные материалы для изготовления гибридных многослойных печатных плат // НиКа, 2012 [Электронный ресурс]. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennyye-materialy-dlya-izgotovleniya-gibridnyh-mnogosloynnyh-pechatnyh-plat/viewer> (дата обращения 28.01.2025).
10. Медведев А., Можаров В. Многослойные печатные платы. Способы улучшения размерной стабильности материалов слоев // Производство электроники: Технологии, Оборудование, Материалы, 2011. № 5. С. 30-34.
11. Медведев А., Сержантов А. Иллюстрированная технология печатных плат. Двусторонние печатные платы с металлизацией отверстий // Технологии в электронной промышленности, 2015. № 1. С. 30-37.

12. Медведев А. Перспективный материал для изготовления печатных плат устройств СВЧ-диапазона // Материалы, 2017. № 5. С. 184–187. DOI: 10.22184/1992-4178.2017.165.5.184.187.

13. Фазлутдинов К.К. Печатные платы. Технология изготовления [Электронный ресурс] // НПП Электрохимия: [сайт]. [2021]. URL: https://zctc.ru/sections/pechayniye_plati (дата обращения: 20.02.2025).

14. Алешина В.Х. Разработка технологического процесса электроосаждения равномерных медных покрытий в отверстиях печатных плат: дисс. ... канд. техн. наук. М., 2023. 172 с.

15. Крылов В.П. Технологии и подготовка производства печатных плат: учеб. пособие. Владимир: Изд-во Владимирского университета, 2006. 64 с.

16. Лейтес И.Л. Травление проводящего рисунка современных многослойных печатных плат // Технологии в электронной промышленности, 2014. № 7. С. 49–52.

17. Кучерявый А.И. Прототипное производство печатных плат. Подход от компании «Резонит» // Электроника: наука, технология, бизнес, 2004. № 6. С. 78–81.

18. Технология производства печатных плат в картинках. Многослойные печатные платы: сквозная металлизация [Электронный ресурс] // ООО «Резонит»: [сайт]. [2023]. URL: <https://www.rezonit.ru/directory/baza-znaniy/tekhnologiya-izgotovleniya-pechatnykh-plat-v-kartinkakh/mnogosloynnye-pechatnye-platy-skvoznaya-metallizatsiya/> (дата обращения: 20.02.2025).

19. Характеристика современных технологий печатных плат [Электронный ресурс] // SMT Service: [сайт]. [2023]. URL: http://www.smtservice.ru/platy/tech_pcb.php (дата обращения: 20.03.2025).

20. Медведев А.М. Конструкции и принципы изготовления печатных плат // Технологии в электронной промышленности, 2011. № 4 (48). С. 12–18.

21. Шкудина С., Сержантов А. Подготовка слоев печатной платы к прессованию // Технологии в электронной промышленности, 2008. № 8. С. 22–24.

22. Дроздов Д.А., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А. Исследование процесса перманганатной очистки отверстий многослойных печатных плат перед

металлизацией // Успехи в химии и химической технологии, 2021. Том 35. № 5. С. 27–28.

23. Гарберольо Ф., Блутштейн С., Хусаинов А. Химическая медь или прямая металлизация? – что выбрать? // Технологии в электронной промышленности, 2013. № 4. С. 14–17.

24. Терешкин В., Григорьева Л., Фантгоф Ж. Подготовка поверхности и отверстий при производстве печатных плат // Технологии в электронной промышленности, 2006. № 1. С. 40–43.

25. Терешкин В., Григорьева Л., Колесниченко Д., Жукова А. Автоматизация процесса перманганатной очистки отверстий многослойных печатных плат // Технологии в электронной промышленности, 2017. № 7. С. 44–48.

26. Лобанов С.А. Практические советы гальванику Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1983. 248 с.

27. Мелашенко Н.Ф. Гальванические покрытия диэлектриков: Справочник – Мн.: Беларусь, 1987. 176 с.

28. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1985. 144 с.

29. Капица М. Активация поверхности диэлектрика // Технологии в электронной промышленности, 2005. № 5. С. 22–25.

30. Davis J.R. Copper and copper alloys. ASM International. 2001. 652 p.

31. Очиститель PAC 715: технологическая инструкция // J-Kem International. 2017. 3 с.

32. Securiganth 902 Cleaner: технологическая инструкция // Atotech Deutschland GmbH. 2012. 9 с.

33. Conditioning process for electroless plating of polyetherimides: pat. US5441770 A. United States of America; заявл. 14.08.1991; опубл. 15.08.1995. 7 p.

34. Plating catalyst and method: pat. US9149798B2. United States of America; заявл. 31.12.2012; опубл. 06.10.2015. 7 p.

35. Electroless metallization of through-holes and vias of substrates with tin-free ionic silver containing catalysts: pat. US10151035B2. United States of America; заявл. 26.05.2016; опубл. 11.12.2018. 10 p.

36. Conditioner for electroless plating: pat. US0120962A1. United States of America; заявл. 02.11.2009; опубл. 13.05.2010. 5 р.

37. Ильин В.А. Технология изготовления печатных плат. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1984. 77 с.

38. Смертина Т. Подготовка поверхности меди. Механическая или химическая ? // Технологии в электронной промышленности, 2005. № 3. С. 26–31.

39. Медведев А. Технология производства печатных плат. М.: Техносфера, 2005. 360 с.

40. Method for directly electroplating a dielectric substrate and plated substrate so produced: pat. US 5071517 A. United States of America. US 5071517; заявл. 21.11.1989; опубл. 10.12.1991. 10 р.

41. Microetching and cleaning of printed wiring boards: pat. US 5855805 A. United States of America. US 5855805; заявл. 23.07.1997; опубл. 05.01.1999. 8 р.

42. Potassium hydrogen peroxymonosulfate solutions. US 20040197261 A1. United States of America. US 20040197261; заявл. 31.03.2003; опубл. 16.11.2004. 8 р.

43. Securiganth Etch Cleaner C: технологическая инструкция // Atotech Deutschland GmbH. 2009. 11 р.

44. Process for manufacturing a printed wiring board: pat. US 6775907 B1. United States of America. US 6775907; заявл. 14.09.2000; опубл. 17.08.2004. 14 р.

45. Potassium hydrogen peroxymonosulfate solutions: pat. US 6818142 B2. United States of America. US 6818142; заявл. 31.03.2003; опубл. 16.11.2004. 7 р.

46. Y. Yang and D.L. Li, Q.W. Chen, J.Luo. Study on Microetching Performance of Sodium Persulfate/Sulfuric Acid System // Surface Technology, 2009. Vol. 03. P. 205–220.

47. H.K. Yi, W.R. Wang. Study on the Application of New Potassium Monopersulfate and Phosphoric Acid Microetchant in PCB Industry // Surface Technology, 2012. Vol. 06. P. 107–118.

48. Микротравитель PME 720: технологическая инструкция // J-Kem International. 2017. 3 р.

49. Micro-etching solution for copper or copper alloy surface and treatment method thereof. CN 111349937 B. China. CN 111349937; заявл. 20.03.2020; опубл. 22.03.2022. 9 р.

50. Liquid composition for etching and preparing method of multilayer printed wiring board using same. CN 103510089 B. China. CN 103510089; заявл. 03.06.2013; опубл. 12.04.2017. 9 p.

51. Novel copper surface roughness corrosion stabilizer and preparation method thereof. CN 112064026 A. China. CN 112064026; заявл. 03.08.2020; опубл. 11.12.2020. 6 p.

52. Microetching agent and method for producing wiring board. CN 113170585 A. Chin. CN 113170585; заявл. 02.06.2020; опубл. 23.07.2021. 28 p.

53. Microetchant for copper and method for producing wiring board. WO 2017141799 A1. WIPO (PCT). WO 2017141799; заявл. 08.03.2016; опубл. 24.08.2017. 43 p.

54. Microetching agent, method for roughening copper surface, and method for producing wiring board. CN 111094628 B. China. CN 111094628; заявл. 22.09.2017; опубл. 04.06.2021. 11 p.

55. Methods of cleaning copper surfaces in the manufacture of printed circuit boards. US 7063800 B2. United States of America. US 7063800; заявл. 10.11.2003; опубл. 20.06.2006. 5 p.

56. Николаев Е. Механизм процессов активирования в технологии химической металлизации [Электронный ресурс] // РТС инжиниринг: [сайт]. URL: <http://www.rts-engineering.ru/Plat/plArticle/plArticle13.shtml> (дата обращения 03.02.2025).

57. Терешкин В. Российские материалы, процессы и оборудование для производства печатных плат // Технологии электронной промышленности, 2007. № 1. С. 4–8.

58. Брусницына Л.А. Активирование поверхности диэлектрика: учебное пособие для студентов. УрФУ, Екатеринбург, 2017. 37 с.

59. Coombs C.F., Holden H. Printed Circuits Handbook, Seventh Edition. McGraw-Hill Education, 2016. 1504 p.

60. D'Amico J.F., De Angelo M.A., Henrickson J.F., Kenney J.T., Sharp, D. J. Selective Electroless Metal Deposition Using Patterned Photo-Oxidation of Sn (II) Sensitized Substrates // Journal of The Electrochemical Society, 1971. Vol. 118. No. 10.

1695–1699. DOI:10.1149/1.2407814.

61. Gerald A. Krulik. Tin-Palladium Catalysts for Electroless Plating // *Platinum Metals Review*, 1982. Vol. 26. P. 58–64.

62. Sánchez M. J.F., Ritacco H., Sánchez M. Formation of palladium nanoparticles by the polyol method: influence of alkaline conditions // *Anales AFA*, 2023. Vol. 33. No 4. P. 103–111. DOI:10.31527/analesafa.2022.33.4.103.

63. Wendeln Ch., Stamp L., Krilles G., Dammasch M., Massey R. The Needs for, and Problems Experienced While Developing a Successful Low Palladium Activation System for Electroless Copper Deposition. Berlin: Atotech GmbH, 2020. [Электронный ресурс]. https://www.circuitinsight.com/uploads/2/needs_problems_experienced_developing_successful_low_palladium_activation_system_smta.pdf (дата обращения: 15.01.2025).

64. Ильичева Т.Л. Физико-химические закономерности активирования поверхности диэлектрических материалов перед металлизацией: дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2006. 168 с.

65. Alique D., Martinez-Diaz D., Sanz R., Calles J.A. Review of Supported Pd-Based Membranes Preparation by Electroless Plating for Ultra-Pure Hydrogen Production // *Membranes*. 2018. Vol. 8. No 1. 5. <https://doi.org/10.3390/membranes8010005>.

66. Dunbar Z.W., Lee I.C. Effects of elevated temperatures and contaminated hydrogen gas mixtures on novel ultrathin palladium composite membranes // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017. Vol. 42. P. 29310–29319. DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2017.10.032.

67. Cohen R.L., Meek R.L. The chemistry of palladium-tin colloid sensitizing processes // *Journal of Colloid and Interface Science*, 1976. Vol. 55. No 1. P. 156–162. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(76\)90021-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(76)90021-7).

68. Krulik G.A. Tin-Palladium Catalysts for Electroless Plating // *Platinum Metals Review*, 1982. Vol. 26. No 2. P. 58–64. <https://doi.org/10.1595/003214082X2625864>.

69. Metallizing a substrate in a selective pattern utilizing a noble metal colloid catalytic to the metal to be deposited: pat. 3562038A United States; заявл. 15.05.1968; опубл. 09.02.1971.

70. Activator solutions their preparation and use in electroless plating of surfaces:

pat. 3767583A United States; заявл. 13.08.1971; опубл. 23.10.1973.

71. Novel precious metal sensitizing solutions: pat. US 3,672,938 United States; заявл. 03.12.1968; опубл. 06.27.1972.

72. Cohen R.L., D'Amico J.F., West K.W. Mössbauer Study of Tin (II) Sensitizer Deposits on Kapton // Journal of The Electrochemical Society, 1971. Vol. 118. No 12. P. 2042. DOI: 10.1149/1.2407909.

73. Cohen R.L., West K.W. Generative and Stabilizing Processes in Tin-Palladium Sols and Palladium Sol Sensitizers // Journal of The Electrochemical Society, 1973. Vol. 120. No 4. P. 502. DOI: 10.1149/1.2403486.

74. Feldstein N., Schlesinger M., Hedgecock N.E., Chow S.L. Electron Microscope Investigation of Mixed Stannous Chloride/ Palladium Chloride Catalysts for Plating Dielectric Substrates // Journal of The Electrochemical Society, 1974. Vol. 121. No 6. P. 738. DOI: 10.1149/1.2401901.

75. de Minjer C.H., Boom P.F.J.v.d. The Nucleation with $\text{SnCl}_2\text{-PdCl}_2$ Solutions of Glass Before Electroless Plating // Journal of The Electrochemical Society, 1973. Vol. 120. No 12. P. 1644. DOI: 10.1149/1.2403321.

76. Matijevi E., Poskanzer A. M., Zuman P. The Characterization of the Stannous Chloride / Palladium Chloride Catalysts for Electroless Plating // Surface Technology White Papers, 2015. Vol. 103. No 1. P. 9–22.

77. Wojnicki M., Fitzner K., Luty-Błocho M. Kinetic studies of nucleation and growth of palladium nanoparticles // Journal of Colloid and Interface Science, 2016. Vol. 465. P. 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.066>.

78. Процессы металлизации сквозных отверстий (PTH) для современных базовых материалов [Электронный ресурс]. URL: <https://docplayer.ru/80388581-Electronics-processy-metallizacii-skvoznyh-otverstiy-ptd-dlya-sovremennyh-bazovyh-materialov.html> (дата обращения: 21.03.2025).

79. Huang Sh., Wang J., Li Yu., Tang J., Zhang X. Microstructure characterization and formation mechanism of colloid palladium for activation treatment on the surface of PPTA fibers // Applied Surface Science, 2020. Vol. 516. P. 146134. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146134>.

80. Brighton. S M., Mangosho T., Rugwejera T., Kudakwashe M., Dera T O., Gutu T. Effects of Palladium Chloride Concentration on the Nanoscale Surface Morphology of Electroless Deposited Palladium Thin Film // Journal of The Electrochemical Society, 2021. Vol. 168. P. 56522. DOI: 10.1149/1945-7111/ac030b.

81. Wojnicki M., Paławski K., Rudnik E., Fitzner K. Kinetics of palladium(II) chloride complex reduction in aqueous solutions using dimethylamineborane // Hydrometallurgy, 2011. Vol. 110. No 1. P. 56–61. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.08.006>.

82. Gioria E., Signorini Ch., Wisniewski F., Gutierrez L. Green synthesis of time-stable palladium nanoparticles using microfluidic devices // Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020. Vol. 8. No 5. P. 104096. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104096>.

83. Maize M., El-Boraey H.A., Ayad M.I., Holmes J.D., Collins G. Controlled morphology and dimensionality evolution of NiPd bimetallic nanostructures // Journal of Colloid and Interface Science, 2021. Vol. 585. P. 480–489. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.030>.

84. Zhang Q., Cai H., Liu X., Li Yu., Wang M., Gao G., Meng Z., Sun H., Hao X. Coordination-induced amidated modified polyacrylonitrile loaded ultrafine palladium nanoparticles for thermocatalytic hydrogen evolution // Chemical Engineering Journal, 2024. Vol. 493. P. 152570. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152570>.

85. Li Y., Xie L., Qu G., Zhang H., Dai Y., Tan J., Zhong J., Zhang Y.-F. Efficient treatment of palladium from wastewater by acrolein cross-linked chitosan hydrogels: Adsorption, kinetics, and mechanisms // International Journal of Biological Macromolecules, 2024. Vol. 254. P. 127850. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127850>.

86. M.A. Watzky, R.G. Finke, Transition metal nanocluster formation kinetic and mechanistic studies. A new mechanism when hydrogen is the reductant: slow, continuous nucleation and fast autocatalytic surface growth // Journal of the American Chemical Society, 1997. Vol. 119. No 43. P. 10382–10400. <https://doi.org/10.1021/ja9705102>.

87. Sánchez M. J.F., Sánchez M.D., Falcone R.D., Ritacco H.A. Production of Pd nanoparticles in microemulsions. Effect of reaction rates on the particle size // Physical Chemistry Chemical Physics, 2022. Vol. 24. No 3. P. 1692–1701. <https://doi.org/10.1039/D1CP05049D>.

88. Федеральный информационный фонд отечественных и иностранных каталогов промышленной продукции. Химические процессы для производства печатных плат ООО «Остек-Сервис-Технология». [Электронный ресурс]. URL: <https://ostec-vacuum.ru/upload/iblock/0b4/0b408d2eb4500ad96f926d0c40dcfa3f.pdf> (дата обращения 03.12.2024).

89. Circuposit Catalyst 3344: технологическая инструкция // Room&Naas. 2006. 4 с.

90. Colloidal metal activating solutions for use in chemically plating nonconductors, and process of preparing such solutions: pat. 3532518 United States. №654307; заявл. 6.28.1967; опубл. 10.06.1970.

91. Kemper U., Ye J., Poppitz D., Gläser R., Seidel R. DNA Mold-Based Fabrication of Palladium Nanostructures // Small. 2023. Vol. 19. No 26. P. 2206438. <https://doi.org/10.1002/sml.202206438>.

92. NEOGANTH ACTIVATOR 834: технологическая инструкция // Atotech Deutschland GmbH. 2003. 5 с.

93. Plating catalyst and method: pat. US 8591636B2 United States; заявл. 14.12.2010; опубл. 14.06.2012.

94. Chrsitian W., Lutz S., Gerson K., Matthias D., Roger M., The Needs for, and Problems Experienced While Developing a Successful Low Palladium Activation System for Electroless Copper Deposition // SMTA International symposium, Berlin, Germany, 2 January 2020, 6 P.

95. Вансовская К.М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом. Л.: Машиностроение, Ленингр. Отделение, 1985. 103 с.

96. Jayalakshmi S., Venkatesh P., BalaRamesh P. Recent advances in electroless copper deposition – a review // International Journal of Advanced Research in Engineering and Applied Sciences, 2016. Vol. 5. No. 8. P. 1–18.

97. Cheryl A. Deckert. Electroless Copper Plating A Review: Part I // Plating and surface finishing, 1995. P. 48–55.

98. Nasser K. Electroplating: basic principles, processes and practice, 2004. 353 p.

99. Капица М. Химическая металлизация диэлектрика // Технологии в

электронной промышленности, 2006. № 1. С. 26–30.

100. 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.

101. Circuposit Conditioner 3323A: технологическая инструкция // Room&Naas. 2006. 3 с.

102. Circuposit Etch 3330: технологическая инструкция // Room&Naas. 2006. 6 с.

103. Circuposit Pre-Dip 3340: технологическая инструкция // Room&Naas. 2006. 2 с.

104. Circuposit 3350-1 Electroless Copper: технологическая инструкция // Room&Naas. 2006. 7 с.

105. Савицкая С.А., Митько Д.В., Бардина О.И., Григорян Н.С. и др. Перезарядка поверхности диэлектрика в процессе подготовки к химическому меднению // Успехи в химии и химической технологии (тезисы докладов Всероссийской конференции «Обработка поверхности и защита от коррозии посвящённой году науки и технологий в РФ и 100-летию высшего образования в РХТУ им. Д.И. Менделеева, 23 сентября 2021) – Москва, 2021. Том XXXV. № 5 (240). С. 41–42.

106. Cornelia Bellmann, Anja Caspari, Frank Babick. A practical guide written in cooperation with experts from the TU Dresden and the Leibniz Institute of Polymer Research (IPF) in Dresden. Anton Paar: 2022. 229 p.

107. ГОСТ Р 8.887-2015. Потенциал электрокинетический (дзета-потенциал) частиц в коллоидных системах. Оптические методы измерения. 2015. 19 с.

108. Electroless copper plating solution: pat. US 20080038450 A1 United States. US 20080038450; заявл. 06.07.2007; опубл. 14.02.2008.

109. IPC-TM-650 Test methods manual. 2001. 508 p.

110. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Н.С., Смирнов К.Н. Методы контроля и испытания электрохимических и конверсионных покрытий: учеб. пособие. М.: РХТУ имени Д.И. Менделеева, 2019. 268 с.

111. Солопчук М.С., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А., Шмелькова П.О. Тартратный раствор химического меднения // Успехи в химии и химической технологии (тезисы докладов II международной научно-практической конференции «Обработка поверхности и защита от коррозии», 20 апреля). 2023. Том XXXVII, № 2 (264). С. 127–129.
112. Алешина В.Х., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Савицкая С.А. и др. Композиция для микротравления поверхности отверстий печатных плат перед металлизацией // Успехи в химии и химической технологии (тез доклады III Конференции молодых ученых с международным участием «Новые материалы и химические технологии», 26 декабря 2022 г.) – Москва, 2021. Том XXXVI. № 13 (262). С. 40–42.
113. Grigoryan N.S., Savitskaya S.A., Korotkikh I.S., Asnis N.A. et al. Surface preparation before chemical copper plating of printed circuit board holes. Part II. Activation // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2024. Vol. 13. no. 3. P. 1741–1750. doi: 10.17675/2305-6894-2024-13-3-23.
114. Grigoryan N.S., Savitskaya S.A., Asnis N.A., Bardina O.I. et al. Surface preparation before chemical copper plating of holes in printed circuit boards. Part I // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2022. V. 11. no. 4. P. 1593–1603. doi: 10.17675/2305-6894-2022-11-4-11.
115. ГОСТ 8874-80. Бумага. Методы определения прозрачности и непрозрачности. 2023. 6 с.
116. ГОСТ Р 8.774-2011 Дисперсный состав жидких сред. Определение размеров частиц по динамическому рассеянию света. 2013. 11 с.
117. Neoganth LS Activator Plus: технологическая инструкция // Atotech Deutschland GmbH. 2010. 16 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Приложение А.1 Технологическая инструкция на применение композиции УМ-Х1

Инструкция по применению



Композиция УМ-Х1

Очистка-кондиционирование заготовок печатных плат
перед химическим меднением
ТУ 20.59.56-072-02066492-2025

1. Назначение

Композиция УМ-Х1 предназначена для очистки-кондиционирования заготовок печатных плат перед химическим меднением.

Использование **композиции УМ-Х1** обеспечивает смачивание поверхности стенок отверстий ПП и удаление ряда загрязнений, которые могли остаться на поверхности ПП после предварительных стадий обработки, придает хорошие адсорбционные свойства поверхности для всех используемых в настоящее время систем активирования.

2. Основные физические и химические свойства композиции УМ-Х1

Физическое состояние	жидкость
Цвет	бесцветный
Растворимость в воде	растворима

3. Приготовление 100 л рабочего раствора композиции УМ-Х1

Деионизированная вода 95 л

Композиция УМ-Х1 4 л

Довести объем до 100 л деионизированной водой

4. Технологические параметры процесса

Температура рабочего раствора 50–60°C

Продолжительность обработки 5 мин

5. Оборудование

Материал ванны	Полипропилен, полиэтилен, ПВХ или нержавеющая сталь (4571)
Вентиляция	Требуется
Фильтрация	Желательна, подходят картриджные фильтры 1–5 мкм
Нагреватели	Кварцевое стекло, фарфор, нержавеющая сталь (4571)
Покачивание заготовок	Требуется, рекомендуется вибрационная система

6. Корректировка и замена раствора

Компонент	Концентрация в рабочем растворе, мл/л
Композиция УМ-Х1	38–42

Ориентировочный расход композиции **УМ-Х1** на корректировку рабочего раствора очистки-кондиционирования составляет 13 мл на 1 м² обработанной поверхности печатных плат. Уточненная корректировка производится по результатам определения концентрации композиции **УМ-Х1** в рабочем растворе, произведенного в соответствии с методикой, приведенной в п. 9.

Частота корректировок зависит от объема рабочей ванны.

Вследствие повышенной температуры раствора **УМ-Х1** наблюдается испарение раствора,

во избежание уменьшения объёма раствора следует добавлять деионизированную воду до требуемого объёма.

7. Правила безопасности

При работе следует избегать прямого контакта с продуктом и попадания его аэрозолей в организм через дыхательные пути. Необходимо соблюдать правила гигиены и безопасности труда, а также использовать средства индивидуальной защиты.

8. Рекомендации по обработке стоков

Отработанные растворы могут быть отправлены на очистные сооружения, а концентраты должны быть разбавлены не менее чем в 3 раза перед отправкой на станцию очистки стоков. Требования к очистке промывных вод и утилизации отработанных растворов и концентратов регламентируются соответствующими региональными регулирующими органами.

9. Аналитическая инструкция

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КОМПОЗИЦИИ УМ-X1 В РАБОЧЕМ РАСТВОРЕ

Суть метода: *фотометрия*.

Необходимое оборудование и материалы:

- УФ спектрофотометр,
- Кварцевая кювета с длиной оптического пути 1 см,
- Мерная пипетка объёмом 0,5 мл,
- Мерная колба объёмом 50 мл.

Основной раствор:

1 мл композиции **УМ-X1** заливают в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят объём деионизированной водой до метки. Раствор тщательно перемешивают.

Раствор для контрольного опыта:

1,0 мл 0,1 М раствора ЭДТА заливают в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 4,0 мл насыщенного раствора тетрабората натрия, 1,0 мл нитропруссиды натрия (10% масс.), 3,0 мл ацетона и доводят объём деионизированной водой до метки. Раствор тщательно перемешивают и 120 минут выдерживают в темноте, далее раствор для **контрольного опыта** готов к применению.

Измерение:

№ измерения	Объём основного раствора, мл
0	0,0
1	0,5
2	1,0
3	1,5

– 0,5 мл рабочего раствора пипеткой заливают в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют необходимый объём основного раствора (в зависимости от № измерения), 1,0 мл 0,1 М раствора ЭДТА, 4,0 мл насыщенного раствора тетрабората натрия, 1,0 мл нитропруссиды натрия (10% масс.), 3,0 мл ацетона и доводят объём деионизированной водой до метки. Раствор тщательно перемешивают, 120 минут выдерживают в темноте и помещают в кювету с длиной оптического пути 1 см.

– Проводят измерения на УФ спектрофотометре в сравнении с раствором для

контрольного опыта в такой же кварцевой кювете при длине волны 540 нм.

Расчет:

Содержание композиции **УМ-Х1** в рабочем растворе (мл/л) =

$$\frac{\left(\frac{E_0}{E_1 - E_0} \times 20\right) + \left(\frac{E_0}{E_2 - E_0} \times 40\right) + \left(\frac{E_0}{E_3 - E_0} \times 60\right)}{3},$$

где E_0 – величина экстинкции 0-го измерения, E_2 – величина экстинкции 2-го измерения, E_1 – величина экстинкции 1-го измерения, E_3 – величина экстинкции 3-го измерения

Пример:

№ измерения	Экстинкция (E)
0	$E_0 = 0,0962$
1	$E_1 = 0,1444$
2	$E_2 = 0,1905$
3	$E_3 = 0,2356$

Содержание композиции **УМ-Х1** в рабочем растворе =

$$\frac{\left(\frac{0,0962}{0,1444 - 0,0962} \times 20\right) + \left(\frac{0,0962}{0,1905 - 0,0962} \times 40\right) + \left(\frac{0,0962}{0,2356 - 0,0962} \times 60\right)}{3} = 40,7 \text{ мл/л}$$

10. Упаковка

Композиция УМ-Х1 поставляется в виде концентрата в полиэтиленовых или полипропиленовых канистрах на 20 л, 10 л или 5 л, либо в стеклянных бутылках на 1 л.

11. Условия хранения

Композиция УМ-Х1 должна храниться в закрытой, герметичной упаковке в сухом, прохладном помещении с вытяжной вентиляцией при температуре от 10 до 30°C в условиях, исключающих воздействие прямых солнечных лучей.

Гарантийный срок хранения композиции УМ-Х1 в таре поставщика – 12 месяцев с даты изготовления (при соблюдении условий хранения).

Приложение А.2 Технологическая инструкция на применение композиции УМ-Х2



Инструкция по применению

МИКРОТРАВИТЕЛЬ УМ-Х2

Микротравление медной поверхности перед палладиевой активацией в процессе химического меднения
ТУ 20.59.59-023-02066492-2022

1. Назначение

Микротравитель УМ-Х2 – композиция для микротравления медной поверхности перед палладиевой активацией в процессе химического меднения.

Микротравитель УМ-Х2 сочетает очистку медной поверхности с приданием ей шероховатости. Достигается увеличение адгезионной прочности слоя химической меди.

Использование **микротравителя УМ-Х2** гарантирует равномерное микротравление. **Микротравитель УМ-Х2** может использоваться как в вертикальных, так и в горизонтальных установках.

2. Приготовление 100 л рабочего раствора композиции УМ-Х2

Деминерализованная вода	80 л	
Серная кислота 96%	2 л	(20 мл/л)
Композиция УМ-Х2	5,5 кг	(55 г/л)

Довести деминерализованной водой до 100 л.

При первом приготовлении для обеспечения равномерного травления в течение всего рабочего процесса рекомендуется добавление 0,5 г/л меди (2 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Необходимо соблюдать нижеследующую последовательность приготовления:

1. В емкость наливают 75% нужного количества воды.
2. Включают насосы и/или воздушное перемешивание.
3. Добавляют расчетное количество серной кислоты 96% и композиции **УМ-Х2**.
4. Доводят объем деминерализованной водой до заданного уровня.

3. Технологические параметры процесса

Величина pH	< 1, не требует контроля
Температура	25–35°C (опт. 30°C)
Скорость травления	0,4–0,8 мкм/мин при 25–35°C
Продолжительность обработки	30–180 секунд
Ресурс раствора	До достижения концентрации меди в растворе 20 г/л, после чего раствор подлежит полной или частичной замене

4. Применяемое оборудование

Материал ванны	Полипропилен, полиэтилен, жесткий ПВХ, футерованные ПВХ или политетрафторэтиленом
Вентиляция	Требуется
Циркуляция	Рекомендуется
Перемешивание электролита	Требуется. Рекомендуется вибрационная система и воздушное перемешивание (способствует равномерному микротравлению и продлевает работоспособность ванны)
Нагреватели	Титановые или с тефлоновым покрытием

5. Корректировка раствора

Корректировку ванны проводят по результатам анализа пробы в растворе. Частота корректировки зависит от объема рабочей ванны. Анализ раствора для определения концентрации композиции **УМ-Х2** надо проводить ежедневно в условиях непрерывного производственного процесса. Содержание композиции **УМ-Х2**, серной кислоты и меди должно поддерживаться в соответствии с рекомендациями. Ориентировочно на корректировку: 45 г композиции **УМ-Х2** и 15 мл серной кислоты (96%) после обработки 1 м² поверхности заготовок печатных плат.

Рекомендуемая скорость травления – 0,8 мкм/мин при температуре 30°C. Скорость травления зависит от концентрации композиции **УМ-Х2**, температуры и концентрации меди в рабочем растворе композиции **УМ-Х2**. Содержание меди в рабочем растворе композиции **УМ-Х2** не должно превышать 20 г/л. После достижения такого значения, раствор подлежит полной или частичной замене.

6. Правила безопасности

При работе избегать непосредственного контакта с продуктом. Не вдыхать паров и пыли. Необходимо использовать защитные очки. При попадании раствора в пищевод немедленно дайте пострадавшему большое количество воды. Не вызывайте рвоту. Обратитесь за медицинской помощью. В случае попадания на кожу или в глаза, немедленно промойте водой в течение 15 минут. Обратитесь за медицинской помощью при попадании в глаза.

7. Рекомендации по обработке сточных вод

Промывные воды и рабочие растворы после восстановления сульфитом натрия и разбавления можно направлять в общий поток кислотно-щелочных стоков.

После обработки сульфитом натрия полноту разрушения окислителей проверяют так: смешивают 5 мл сточной воды с растворенными кристаллами йодистого калия, добавляют несколько капель раствора серной кислоты 1:1 и несколько капель 1% раствора крахмала. Если смесь остается бесцветной, это означает, что окислители в сточной воде отсутствуют. Можно для проверки применять индикаторную бумагу йодистого калия.

Регенерация

Если утилизируемые растворы подлежат регенерации меди, такие растворы обрабатывают отдельно от других растворов.

Методы переработки:

- Электролитическое выделение меди, применяя специальную установку;
- Осаждение меди с последующей регенерацией её из шлама, что делают специализированные компании.

8. Аналитические инструкции

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОЗИЦИИ УМ-Х2

Суть метода: *йодометрическое титрование*.

1. С помощью пипетки поместить 5 мл рабочего раствора в коническую колбу на 250 мл.
2. Добавить 80 мл деионизированной воды.
3. Добавить 20 мл 2,5М серной кислоты (H₂SO₄).
4. Добавить 10 г йодистого калия (KI).
5. Поставить колбу в темное место на 30 минут.
6. Титровать 0,1М раствором тиосульфата натрия (Na₂S₂O₃) до появления светло-коричневой окраски.
7. Добавить несколько капель раствора крахмала и титровать до тех пор, пока темно-синий цвет раствора не исчезнет и раствор не обесцветится.

Расчет:

$$\text{Содержание УМ-X2 (г/л)} = (V_1 - V_2) \cdot 2,72, \text{ где}$$

V_1 – объём (в мл) 0,1М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшего на титрование рабочей пробы.

V_2 – объём (в мл) 0,1М раствора ЭДТА, пошедшего на титрование рабочей пробы для определения концентрации меди.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Суть метода: *кисотно-основное титрование.*

1. С помощью пипетки поместить 5 мл рабочего раствора в коническую колбу на 250 мл.
2. Добавить 50 мл деионизированной воды.
3. Добавить несколько капель метилоранжа (0,1% водный раствор).
4. Титровать 0,1Н раствором гидроксида натрия до желтой-оранжевой конечной окраски.

Расчет:

$$\text{Содержание серной кислоты (г/л)} = v \cdot 5,5, \text{ где}$$

v – количество 0,1Н NaOH, израсходованного на титрование, мл.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

Суть метода: *титрование меди в аммиачной среде трилоном Б в присутствии мурексида.*

1. 10 мл рабочего раствора разбавить в мерной колбе водой до 250 мл.
2. В коническую колбу емкостью 250 мл отобрать аликвоту 10 мл, добавить 50 мл воды и около 5 мл аммиака (12% NH_4OH) до появления синей окраски аммиаката меди.
3. Добавить 0,5 г индикатора мурексида и хорошо перемешать.
4. Титровать 0,05Н раствором трилона Б до перехода буровато-желтой окраски раствора в красно-фиолетовую.

Расчёт:

$$\text{Содержание } \text{Cu}^{2+} \text{ (г/л)} = v \cdot 3,97, \text{ где}$$

v – количество 0,05Н трилона Б, израсходованного на титрование, мл.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ТРАВЛЕНИЯ

Суть метода: *гравиметрический метод определения количества травливаемой меди.*

1. Предварительно обезжиренный в этиловом спирте образец (фольгированный с двух сторон диэлектрик 10×10 см) высушить в сушильном шкафу (30 мин, 100°C).
2. Остудить при комнатной температуре в течение 30 мин.
3. Взвесить образец на аналитических весах с точностью до 0,001 г.
4. Обработать образец в растворе травления в течение 60 с при температуре $25\text{--}35^\circ\text{C}$.
5. Промыть водой и высушить в сушильном шкафу (30 мин, 100°C).
6. Остудить при комнатной температуре в течение 30 мин.
7. Провести повторное взвешивание образца на аналитических весах с точностью до 0,001 г.

$$\text{Скорость травления} \left(\frac{\text{мкм}}{\text{мин}} \right) = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 10000}{2 \cdot A \cdot B \cdot 8,92}, \text{ где}$$

m_1 – масса (г) высушенного образца до микротравления;

m_2 – масса (г) высушенного образца после микротравления;

A и B – длина и ширина (см) образца фольгированного диэлектрика.

Срок хранения композиции УМ-Х2 – 2 года с даты изготовления (при условии хранения в закрытой герметичной таре).

9. Упаковка

Композиция **УМ-Х2** поставляется в полипропиленовых мешках или полипропиленовых ведрах с полиэтиленовым вкладышем весом 1, 5 и 10 кг.

10. Условия хранения

Композиция **УМ-Х2** должна храниться в плотно закрытой упаковке в сухом, прохладном помещении с вытяжной вентиляцией при температуре от 0 до 30°C в условиях, исключающих воздействие прямых солнечных лучей.

Приложение А.3 Технологическая инструкция на применение композиции УМ-П1м

Инструкция по применению



Композиция УМ-П1м

Активация заготовок печатных плат
перед химическим меднением
ТУ 20.59.56-068-02066492-2025

1. Назначение

Композиция УМ-П1м предназначена для активации заготовок печатных плат перед химическим меднением.

Использование **композиции УМ-П1м** обеспечивает образование палладиевых центров на диэлектрической поверхности печатных плат для последующего осаждения меди химическим способом. Достаточная адсорбция палладия предопределяет надежное покрытие в отверстиях печатных плат.

2. Основные физические и химические свойства композиции УМ-П1м

Компонент композиции УМ-П1м	УМ-П1мА	УМ-П1мБ
Физическое состояние	жидкость	твёрдое вещество
Цвет	коричневый	белый
Растворимость в воде	растворим	

3. Приготовление 100 л рабочего раствора композиции УМ-П1м

Деионизированная вода	70 л
Компонент УМ-П1мБ	24 кг
Соляная кислота 37 %	4 л
Компонент УМ-П1мА	1 л
Довести объем до 100 л деионизированной водой	

4. Технологические параметры процесса

Температура рабочего раствора	40±2°C
Продолжительность обработки	5 мин

5. Оборудование

Материал ванны	Полипропилен, ПВХ
Вентиляция	Требуется
Фильтрация	Желательна, подходят картриджные фильтры 5–10 мкм
Нагреватели	Кварцевые, керамические или с фторопластовым покрытием
Покачивание заготовок	Требуется, рекомендуется вибрационная система

6. Корректировка и замена раствора

Компонент	Концентрация в рабочем растворе, мл/л
Композиция УМ-П1мА	9–12

Корректировку ванны проводят по результатам анализа пробы раствора. Частота корректировок зависит от объема рабочей ванны.

Ориентировочный расход композиции **УМ-П1мА** на корректировку рабочего раствора активации составляет 50 мл на 1 м² обработанной поверхности печатных плат. Уточненная корректировка производится по результатам определения концентрации композиции **УМ-П1мА** в рабочем растворе, произведенного в соответствии с методикой, приведенной в п. 9.

При необходимости концентрацию Sn^{2+} корректируют раствором с известной концентрацией олова по результатам анализа пробы раствора. Концентрация Sn^{2+} в растворе должна быть 2,8–3,0 г/л.

Плотность раствора поддерживается заносом **УМ-П1мБ** из ванны преактиватора в пределах 1,16–1,18 г/см³. При снижении плотности рабочего раствора в процессе активации заготовок печатных плат необходимо провести корректировку раствора в рабочей ванне путем добавления свежего продукта **УМ-П1мБ**.

Вследствие повышенной температуры раствора **УМ-П1м** наблюдается испарение раствора, во избежание уменьшения объема раствора следует добавлять деионизированную воду до требуемого объема.

7. Правила безопасности

При работе следует избегать прямого контакта с продуктом и попадания его аэрозолей в организм через дыхательные пути. Необходимо соблюдать правила гигиены и безопасности труда, а также использовать средства индивидуальной защиты.

8. Рекомендации по обработке стоков

Отработанные растворы могут быть отправлены на очистные сооружения, а концентраты должны быть разбавлены не менее чем в 3 раза перед отправкой на станцию очистки стоков. Требования к очистке промывных вод и утилизации отработанных растворов и концентратов регламентируются соответствующими региональными регулирующими органами.

9. Аналитическая инструкция

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ (УМ-П1мА) В РАБОЧЕМ РАСТВОРЕ

Принцип:

Рентгенофлуоресцентный анализ

Необходимое оборудование и материалы:

- Ячейка с майларовой или полипропиленовой пленкой,
- Энергодисперсионный спектрометр EDX-7000,
- Мерная пипетка объемом 5 мл,
- Мерная колба объемом 50 мл.

Стандартные растворы:

Готовят 3 стандартных раствора с содержанием композиции **УМ-П1мА** 12,5; 10; 8,33 мл/л.

Для приготовления стандартного раствора с содержанием композиции **УМ-П1мА** 12,5 мл/л в химический стакан на 50 мл наливают 30 мл дистиллированной воды, вводят 12 г компонента **УМ-П1мБ**, полностью растворяют его, далее добавляют 2 мл концентрированной (37%) соляной кислоты и 0,625 мл компонента **УМ-П1мА**. Тщательно перемешивают раствор и переливают в мерную колбу объемом 50 мл, доводят объем дистиллированной водой до метки.

Стандартные растворы с концентрацией композиции **УМ-П1мА** 10 и 8,33 мл/л готовят разбавлением предыдущего в необходимое количество раз.

Измерение:

- 5 мл стандартного раствора с помощью пипетки помещают в ячейку с майларовой или полипропиленовой пленкой.
- Проводят измерения на энергодисперсионном спектрометре EDX-7000 в соответствии с инструкцией на прибор.

- Строят калибровочный график зависимости измеренной величины интенсивности флуоресценции палладия у стандартных образцов от концентрации **УМ-П1мА** в растворе.
- 5 мл рабочего раствора помещают с помощью пипетки в ячейку с майларовой или полипропиленовой плёнкой и измеряют аналогичным образом.
- По калибровочному графику и измеренному значению интенсивности флуоресценции палладия у исследуемого образца определяют концентрацию **УМ-П1мА** в рабочем растворе.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Sn^{2+} В РАБОЧЕМ РАСТВОРЕ

Принцип:

Окислительно-восстановительное титрование

Необходимое оборудование и материалы:

- Колба Эрленмейера 500 мл,
- Стандартный раствор йода 0,05 М (0,1 Н),
- Крахмальный раствор (1% масс.).

Процедура:

200 мл деионизированной воды помещают в 500 мл колбу Эрленмейера, добавляют 20 мл концентрированной соляной кислоты, 5 мл рабочего раствора и 10 капель крахмального раствора. Полученный раствор титруют 0,05 М раствором йода до изменения окраски раствора из бесцветной в синюю.

Использованное количество мл 0,05 М стандартного раствора йода, умноженное на 1,187, даст содержание Sn^{2+} в г/л.

10. Упаковка

Компонент **УМ-П1мА** поставляется в виде концентрата в полиэтиленовых или полипропиленовых канистрах на 10 л или 5 л, либо в стеклянных бутылках на 1 л.

Компонент **УМ-П1мБ** поставляется в виде концентрата в полиэтиленовых пакетах с толщиной пленки 0,15–0,30 мм или в пластиковых вёдрах с крышкой.

11. Условия хранения

Компоненты **УМ-П1мА** и **УМ-П1мБ** должны храниться в закрытой, герметичной упаковке в сухом, прохладном помещении с вытяжной вентиляцией при температуре от 10 до 30°C в условиях, исключающих воздействие прямых солнечных лучей.

Гарантийный срок хранения компонентов **УМ-П1мА** и **УМ-П1мБ** в таре поставщика – 12 месяцев с даты изготовления (при соблюдении условий хранения).

Приложение А.4 Технологическая инструкция на применение композиции УМ-ПЛ1

Инструкция по применению



Композиция УМ-ПЛ1

Активация заготовок печатных плат перед химическим
меднением

ТУ 20.59.56-069-02066492-2025

1. Назначение

Композиция УМ-ПЛ1 предназначена для активации заготовок печатных плат перед химическим меднением.

Использование **композиции УМ-ПЛ1** обеспечивает образование палладиевых центров на диэлектрической поверхности печатных плат для последующего осаждения меди химическим способом. Достаточная адсорбция палладия предопределяет надежное покрытие в отверстиях печатных плат.

2. Основные физические и химические свойства композиции УМ-ПЛ1

Физическое состояние	жидкость
Цвет	красно-коричневый
Растворимость в воде	растворима

3. Приготовление 100 л рабочего раствора композиции УМ-ПЛ1

Деионизированная вода	75 л
Композиция УМ-ПЛ1	20 л
Раствор КОН	до pH 11,0–11,5
Довести объем до 100 л деионизированной водой	

4. Технологические параметры процесса

Температура рабочего раствора	35–55°C
Продолжительность обработки	4–5 мин

5. Оборудование

Материал ванны	Полипропилен, полиэтилен, ПВХ
Вентиляция	Рекомендуется
Фильтрация	Желательна, подходят картриджные фильтры 5–10 мкм
Нагреватели	Кварцевые, фарфоровые или покрытые фторопластом
Покачивание заготовок	Требуется, рекомендуется вибрационная система

6. Корректировка и замена раствора

Компонент	Концентрация в рабочем растворе, мл/л
Композиция УМ-ПЛ1	190–210

Ориентировочный расход композиции **УМ-ПЛ1** на корректировку рабочего раствора активации составляет 2,5 мл на 1 м² обработанной поверхности печатных плат. Уточненная корректировка производится по результатам определения концентрации композиции **УМ-ПЛ1** в рабочем растворе, произведенного в соответствии с методикой, приведенной в п. 9.

Частота корректировок зависит от объема рабочей ванны. pH корректируют раствором КОН для повышения или добавлением 50 % серной кислоты для понижения.

Вследствие повышенной температуры раствора **УМ-ПЛ1** наблюдается испарение раствора, во избежание уменьшения объема раствора следует добавлять деионизированную воду до требуемого объема.

7. Правила безопасности

При работе следует избегать прямого контакта с продуктом и попадания его аэрозолей в организм через дыхательные пути. Необходимо соблюдать правила гигиены и безопасности труда, а также использовать средства индивидуальной защиты.

8. Рекомендации по обработке стоков

Отработанные растворы могут быть отправлены на очистные сооружения, а концентраты должны быть разбавлены не менее чем в 5 раз перед отправкой на станцию очистки стоков. Требования к очистке промывных вод и утилизации отработанных растворов и концентратов регламентируются соответствующими региональными регулирующими органами.

9. Аналитическая инструкция

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КОМПОЗИЦИИ УМ-ПЛ1 В РАБОЧЕМ РАСТВОРЕ

Принцип:

Фотометрия

Необходимое оборудование и материалы:

- УФ спектрофотометр,
- Кварцевая кювета с длиной оптического пути 1 см,
- Мерные пипетки объемом 1,10 и 15 мл,
- Мерная колба объемом 100 мл,
- Буферный раствор (250 г/л ацетата аммония, 100 г/л ацетат натрия, 10 мл/л уксусной кислоты,
- Стандартный раствор ЭДТА 0,1М,
- Этанол (не менее 96% масс.),
- Раствор реагента (5 г/л соли висмутиол-I-калия).

Измерение:

- 1 мл рабочего раствора пипеткой заливают в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют 10 мл буферного раствора, 15 мл стандартного раствора ЭДТА, 10 мл этанола и 10 мл раствора реагента и доводят объем деионизированной водой до метки. Раствор тщательно перемешивают, 90 минут выдерживают и помещают в кювету с длиной оптического пути 1 см.
- Проводят измерения на УФ спектрофотометре в сравнении с деионизированной водой в такой же кварцевой кювете при длине волны 400 нм.

Измеренная величина экстинкции, умноженная на 3449, даст содержание **УМ-ПЛ1** в мл/л.

10. Упаковка

Композиция **УМ-ПЛ1** поставляется в виде концентрата в полиэтиленовых или полипропиленовых канистрах на 10 л или 5 л, либо в стеклянных бутылках на 1 л.

11. Условия хранения

Композиция **УМ-ПЛ1** должна храниться в закрытой, герметичной упаковке в сухом, прохладном помещении с вытяжной вентиляцией при температуре от 10 до 30°C в условиях, исключающих воздействие прямых солнечных лучей.

Гарантийный срок хранения композиции **УМ-ПЛ1** в таре поставщика – 12 месяцев с даты изготовления (при соблюдении условий хранения).

Приложение А.5 Технологическая инструкция на применение композиции УМ-ПЛ2

Инструкция по применению



Композиция УМ-ПЛ2

Активация заготовок печатных плат перед химическим
меднением

ТУ 20.59.56-070-02066492-2025

1. Назначение

Композиция УМ-ПЛ2 предназначена для активации заготовок печатных плат перед химическим меднением.

Использование **композиции УМ-ПЛ2** обеспечивает образование палладиевых центров на диэлектрической поверхности печатных плат для последующего осаждения меди химическим способом. Достаточная адсорбция палладия предопределяет надежное покрытие в отверстиях печатных плат.

2. Основные физические и химические свойства композиции УМ-ПЛ2

Физическое состояние	жидкость
Цвет	красно-коричневый
Растворимость в воде	растворима

3. Приготовление 100 л рабочего раствора композиции УМ-ПЛ2

Деионизированная вода	75 л
Композиция УМ-ПЛ2	20 л
Раствор КОН	до pH 11,0–11,5
Довести объем до 100 л деионизированной водой	

4. Технологические параметры процесса

Температура рабочего раствора	35–55°C
Продолжительность обработки	4–5 мин

5. Оборудование

Материал ванны	Полипропилен, полиэтилен, ПВХ
Вентиляция	Рекомендуется
Фильтрация	Желательна, подходят картриджные фильтры 5–10 мкм
Нагреватели	Кварцевые, фарфоровые или покрытые фторопластом
Покачивание заготовок	Требуется, рекомендуется вибрационная система

6. Корректировка и замена раствора

Компонент	Концентрация в рабочем растворе, мл/л
Композиция УМ-ПЛ1	190–210

Ориентировочный расход композиции **УМ-ПЛ2** на корректировку рабочего раствора активации составляет 2,5 мл на 1 м² обработанной поверхности печатных плат. Уточненная корректировка производится по результатам определения концентрации композиции **УМ-ПЛ2** в рабочем растворе, произведенного в соответствии с методикой, приведенной в п. 9.

Частота корректировок зависит от объема рабочей ванны. pH корректируют раствором КОН для повышения или добавлением 50 % серной кислоты для понижения.

Вследствие повышенной температуры раствора **УМ-ПЛ2** наблюдается испарение раствора, во избежание уменьшения объема раствора следует добавлять деионизированную воду до требуемого объема.

7. Правила безопасности

При работе следует избегать прямого контакта с продуктом и попадания его аэрозолей в организм через дыхательные пути. Необходимо соблюдать правила гигиены и безопасности труда, а также использовать средства индивидуальной защиты.

8. Рекомендации по обработке стоков

Отработанные растворы могут быть отправлены на очистные сооружения, а концентраты должны быть разбавлены не менее чем в 5 раз перед отправкой на станцию очистки стоков. Требования к очистке промывных вод и утилизации отработанных растворов и концентратов регламентируются соответствующими региональными регулирующими органами.

9. Аналитическая инструкция

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КОМПОЗИЦИИ УМ-ПЛ2 В РАБОЧЕМ РАСТВОРЕ

Принцип:

Фотометрия

Необходимое оборудование и материалы:

- УФ спектрофотометр,
- Кварцевая кювета с длиной оптического пути 1 см,
- Мерные пипетки объемом 1,10 и 15 мл,
- Мерная колба объемом 100 мл,
- Буферный раствор (250 г/л ацетата аммония, 100 г/л ацетат натрия, 10 мл/л уксусной кислоты,
- Стандартный раствор ЭДТА 0,1М,
- Этанол (не менее 96% масс.),
- Раствор реагента (5 г/л соли висмутиол-I-калия).

Измерение:

- 1 мл рабочего раствора пипеткой заливают в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют 10 мл буферного раствора, 15 мл стандартного раствора ЭДТА, 10 мл этанола и 10 мл раствора реагента и доводят объем деионизированной водой до метки. Раствор тщательно перемешивают, 90 минут выдерживают и помещают в кювету с длиной оптического пути 1 см.
- Проводят измерения на УФ спектрофотометре в сравнении с деионизированной водой в такой же кварцевой кювете при длине волны 400 нм.

Измеренная величина экстинкции, умноженная на 3449, даст содержание **УМ-ПЛ2** в мл/л.

10. Упаковка

Композиция **УМ-ПЛ2** поставляется в виде концентрата в полиэтиленовых или полипропиленовых канистрах на 10 л или 5 л, либо в стеклянных бутылках на 1 л.

11. Условия хранения

Композиция **УМ-ПЛ2** должна храниться в закрытой, герметичной упаковке в сухом, прохладном помещении с вытяжной вентиляцией при температуре от 10 до 30°C в условиях, исключающих воздействие прямых солнечных лучей.

Гарантийный срок хранения композиции **УМ-ПЛ2** в таре поставщика – 12 месяцев с даты изготовления (при соблюдении условий хранения).

Приложение А.6 Технологическая инструкция на применение композиции УМ-ПЛВ

Инструкция по применению



Композиция УМ-ПЛВ

Композиция УМ-ПЛВ для восстановления ионов палладия
после активации заготовок печатных плат
ТУ 20.59.56-071-02066492-2025

1. Назначение

Композиция УМ-ПЛВ предназначена для восстановления ионов палладия после активации заготовок печатных плат в растворах композиций УМ-ПЛ1 или УМ-ПЛ2 перед химическим меднением.

Использование **композиции УМ-ПЛВ** обеспечивает восстановление адсорбированных ионов палладия и функционирование катализатора на последующей стадии химического меднения.

2. Основные физические и химические свойства композиции УМ-ПЛВ

Физическое состояние	жидкость
Цвет	бесцветный
Растворимость в воде	растворим

3. Приготовление 100 л рабочего раствора композиции УМ-ПЛВ

Деионизированная вода	97 л
Борная кислота	0,5 кг
Композиция УМ-ПЛВ	1,2 л
Раствор КОН	до pH 6–7
Довести объем до 100 л деионизированной водой	

4. Технологические параметры процесса

Температура рабочего раствора	18–25°C
Продолжительность обработки	3,0–3,5 мин

5. Оборудование

Материал ванны	Полипропилен, полиэтилен, ПВХ
Вентиляция	Требуется
Фильтрация	Желательна, подходят картриджные фильтры 5–10 мкм
Нагреватели	Кварцевые, фарфоровые или покрытые ПТФЭ
Покачивание заготовок	Требуется, рекомендуется вибрационная система

6. Корректировка и замена раствора

Компонент	Концентрация в рабочем растворе, мл/л
Композиция УМ-ПЛВ	11–13

Ориентировочный расход композиции **УМ-ПЛВ** на корректировку рабочего раствора активации составляет 50 мл на 1 м² обработанной поверхности печатных плат. Уточненная корректировка производится по результатам определения концентрации композиции **УМ-ПЛВ** в

рабочем растворе, произведенного в соответствии с методикой, приведенной в п. 9.

Композицию **УМ-ПЛВ** добавляют в зависимости от рабочих условий. Точную корректировку ванны проводят по результатам анализа пробы раствора. Частота корректировок зависит от объема рабочей ванны.

Эффективность раствора восстановителя можно проверить добавлением 2 мл раствора композиции УМ-ПЛВ в 10 мл раствора композиции **УМ-ПЛВ**. Если смесь немедленно становится черной, это означает, что раствор композиции **УМ-ПЛВ** еще достаточно работоспособен. Если нет, раствор необходимо заменить либо откорректировать концентратом **УМ-ПЛВ**.

7. Правила безопасности

При работе следует избегать прямого контакта с продуктом и попадания его аэрозолей в организм через дыхательные пути. Необходимо соблюдать правила гигиены и безопасности труда, а также использовать средства индивидуальной защиты.

8. Рекомендации по обработке стоков

Отработанные растворы могут быть отправлены на очистные сооружения, а концентраты должны быть разбавлены не менее чем в 3 раза перед отправкой на станцию очистки стоков. Требования к очистке промывных вод и утилизации отработанных растворов и концентратов регламентируются соответствующими региональными регулирующими органами.

9. Аналитическая инструкция

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КОМПОЗИЦИИ УМ-ПЛВ В РАБОЧЕМ РАСТВОРЕ

Принцип:

Окислительно-восстановительное титрование

Необходимое оборудование и материалы:

- Колба Эрленмейера 250 мл,
- Буферный раствор ацетата натрия – (рН 4,7; 136,1 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 57,3 мл CH_3COOH),
- Стандартный раствор йода 0,05 М (0,1 Н),
- Крахмальный раствор (1% масс.).

Процедура:

25,0 мл рабочего раствора помещают в 250 мл колбу Эрленмейера, добавляют 10 мл буферного раствора ацетата натрия, 40 мл деионизированной воды и 1–2 мл крахмального раствора. Полученный раствор титруют 0,05 М раствором йода до изменения окраски раствора из бесцветной в синюю.

Использованное количество мл 0,05 М стандартного раствора йода, умноженное на 0,73, даст содержание **УМ-ПЛВ** в мл/л.

10. Упаковка

Композиция **УМ-ПЛВ** поставляется в виде концентрата в металлических, полиэтиленовых или полипропиленовых канистрах на 20 л, 10 л или 5 л.

11. Условия хранения

Композиция **УМ-ПЛВ** должна храниться на расстоянии от кислот, в закрытой, герметичной упаковке в сухом, прохладном помещении с вытяжной вентиляцией при температуре от 10 до 30°C в условиях, исключающих воздействие прямых солнечных лучей.

Гарантийный срок хранения композиции **УМ-ПЛВ** в таре поставщика – 12 месяцев с даты изготовления (при соблюдении условий хранения).

ПРИЛОЖЕНИЕ Б**Приложение Б.1 Технические условия на композицию УМ-Х1**

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

Директор по науке и инновациям
ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева

Е.В. Хайдуков

«31» март 2025 г.

КОМПОЗИЦИЯ УМ-Х1

Технические условия
ТУ 20.59.56-072-02066492-2025

(Введены впервые)

Дата введения «31» марта 2025

СОГЛАСОВАНО

Заведующий кафедрой ИМиЗК

Т.А. Ваграмян

«31» март 2025 г.

Руководитель разработки

Н.С. Григорян

«31» март 2025 г.

Москва 2025

Приложение Б.2 Технические условия на композицию УМ-Х2

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

«13» декабря 2022 г.

КОМПОЗИЦИЯ УМ-Х2

Технические условия

ТУ 20.59.56-023-02066492-2022

(Введены впервые)

*Дата введения «15» декабря 2022*Главный научный сотрудник
кафедры ИМиЗК, руководитель работ

Т.А. Ваграмян

«22» декабря 2022 г.

Руководитель разработки

В.Х. Алешина

«20» декабря 2022 г.

Москва 2022

Приложение Б.3 Технические условия на композицию УМ-П1м

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

Проректор по науке и инновациям
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Е.В. Хайдуков

«31» март 2025 г.

КОМПОЗИЦИЯ УМ-П1м

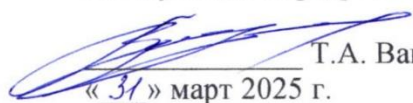
Технические условия
ТУ 20.59.56-068-02066492-2025

(Введены впервые)

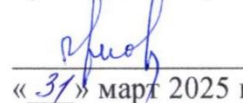
Дата введения «31» марта 2025

СОГЛАСОВАНО

Заведующий кафедрой ИМиЗК


Т.А. Ваграмян
«31» март 2025 г.

Руководитель разработки


Н.С. Григорян
«31» март 2025 г.

Москва 2025

Приложение Б.4 Технические условия на композицию УМ-ПЛ1

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

Проректор по науке и инновациям
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Е.В. Хайдуков

«31» март 2025 г.

КОМПОЗИЦИЯ УМ-ПЛ1

Технические условия
ТУ 20.59.56-069-02066492-2025

(Введены впервые)

Дата введения «31» марта 2025

СОГЛАСОВАНО

Заведующий кафедрой ИМиЗК

«31» март 2025 г. Т.А. Ваграмян

Руководитель разработки

«31» март 2025 г. Н.С. Григорян

Москва 2025

Приложение Б.5 Технические условия на композицию УМ-ПЛ2

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

Проректор по науке и инновациям
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Е.В. Хайдуков

«31» март 2025 г.

КОМПОЗИЦИЯ УМ-ПЛ2

Технические условия
ТУ 20.59.56-070-02066492-2025

(Введены впервые)

Дата введения «31» марта 2025

СОГЛАСОВАНО

Заведующий кафедрой ИМиЗК

Т.А. Ваграмян

«31» март 2025 г.

Руководитель разработки

Н.С. Григорян

«31» март 2025 г.

Москва 2025

Приложение Б.6 Технические условия на композицию УМ-ПЛВ

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

Проректор по науке и инновациям
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Е.В. Хайдуков

«31» март 2025 г.

КОМПОЗИЦИЯ УМ-ПЛВ

Технические условия
ТУ 20.59.56-071-02066492-2025

(Введены впервые)

Дата введения «31» марта 2025

СОГЛАСОВАНО

Заведующий кафедрой ИМиЗК

Т.А. Ваграмян

«31» март 2025 г.

Руководитель разработки

Н.С. Григорян

«31» март 2025 г.

Москва 2025

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Акт проведения промышленных испытаний


 «УТВЕРЖДАЮ»
 Заместитель генерального директора
 по производству и ГОЗ АО «НИЦЭВТ»
 Шутька С.В.
 _____ 2025 г.

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 Савицкая С.А.

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

составили настоящий акт о том, что 12 марта 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 печатных плат перед металлизацией отверстий:

№	Процесс	Композиция
1	Очистка-кондиционирование	УМ-Х1
2	Микротравление	УМ-Х2
3	Палладиевая активация:	
3.1	Коллоидный активатор	УМ-П1м
3.2	Комплексный активатор	УМ-ПЛ1
3.3	Комплексный активатор	УМ-ПЛ2
3.4	Восстановитель	УМ-ПЛ/В

Тестирование производили в соответствии с предоставленными разработчиком инструкциями на применение указанных композиций с соблюдением рекомендуемых составов и режимных параметров. Результаты тестирования сравнивали с аналогичными характеристиками зарубежных аналогов компаний J-Kem International и Room & Naas.

Заключение по результатам тестирования:

1. Сплошность химических медных покрытий в отверстиях печатных плат, изготовленных с применением тестируемых композиций, соответствует требованиям ГОСТ Р 53432-2009 (п.5.2) и оценивается максимальным баллом (D10) по тесту Backlight Test

2. Целостность металлизированных отверстий печатных плат, изготовленных

с применением тестируемых композиций, после термической нагрузки соответствует требованиям ГОС 5693-2013 п.5.9.4.2.

3. Адгезия гальванических покрытий на образцах печатных плат с металлизированными отверстиями, изготовленных с применением тестируемых композиций, соответствует требованиям ГОСТ Р 55693-2013 п.5.5.6.

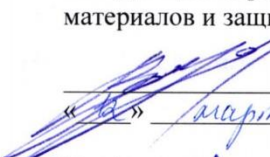
4. Металлизированные покрытия отверстий печатных плат, полученных с применением тестируемых композиций, не уступают металлизированным покрытиям отверстий, полученным с применением зарубежных аналогов.

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

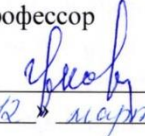
Акт подписали:

От РХТУ им. Д.И.Менделеева

Заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии

 Ваграмян Т.А.
« 12 » марта 2025 г.

Профессор

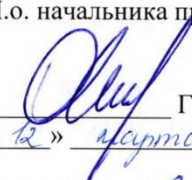
 Григорян Н.С.
« 12 » марта 2025 г.

Соискатель

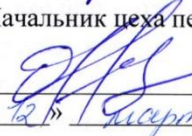
 Савицкая С.А.
« 12 » марта 2025 г.

От АО «НИЦЭВТ»

И.о. начальника производственного комплекса

 Гиринов О.С.
« 12 » марта 2025 г.

Начальник цеха печатных плат

 Тронин О.О.
« 12 » марта 2025 г.