

**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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2025

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

**Научный  
руководитель:**

Кандидат химических наук, доцент

**Григорян Неля Сетраковна**

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

**Официальные  
оппоненты:**

Доктор химических наук,

**Истомина Наталия Владимировна**

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

Кандидат химических наук,

**Дровосеков Андрей Борисович,**

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

**Ведущая организация:**

ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве»

Защита состоится «16» июня 2025 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.07 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., 9, аудитория 443 (конференц-зал).

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

Автореферат диссертации разослан «14» мая 2025 г.

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



Чуднова Т.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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 слоёв ПП является ответственной частью процесса изготовления печатных плат.

На практике для этой цели наиболее часто применяется технология непрямого 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 медь выполняет в дальнейшем роль катализатора процесса её химического осаждения. Для укрепления слоя химической меди проводят её гальваническую затяжку медью толщиной до 7 мкм, а после проявления токопроводящего рисунка на внешних слоях МПП – гальваническое наращивание меди (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, ОСТ 107.460092.028-96) относятся к 70-90-м гг. прошлого столетия и не удовлетворяют современным требованиям как по технологическим характеристикам, так и свойствам покрытий.

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 зарубежных производителей.

Недостатками зарубежных продуктов являются их высокая стоимость и необходимость складского резерва, обусловленные длинным логистическим плечом, а также риски прекращения поставок.

В связи с изложенным разработка отечественных технологий для подготовки поверхности отверстий ПП к химическому меднению, а также композиций для их реализации, 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 зарастивания 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  $\xi$ -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 ГДД<sup>1</sup> 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 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 К1 и К2.

### **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 (К1 и К2), 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

---

<sup>1</sup> Преимущественный ГДД – гидродинамический диаметр мицелл, доля которых максимальна в данном растворе активатора.

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 зарастивания 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  $\xi$ -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 г.); 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.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

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

**В первой главе** представлен обзор научно-технической литературы, посвященной процессам подготовки поверхности ПП к химическому меднению отверстий. Описаны существующие технологии подготовки поверхности к металлизации, обоснована актуальность разработки отечественной технологии и сформулированы задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** описаны методики исследований и использованное оборудование.

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.

В качестве объектов сравнения были выбраны наиболее распространенные на отечественном рынке зарубежные аналоги композиций для процесса подготовки к металлизации отверстий ПП компаний J-Kem International и Room&Naas.

ГДД мицелл коллоидного палладиевого активатора определяли методом динамического рассеяния света с помощью анализатора частиц Anton Paar Litesizer 500.

Количество палладия, адсорбировавшегося на поверхности диэлектрика после обработки в растворе активации, оценивали с помощью энергодисперсионного спектрометра Shimadzu EDX-7000.

Для определения времени полного зарастивания активированной поверхности диэлектрика химическим медным слоем предварительно подготовленные образцы нефольгированного диэлектрика погружали в раствор химического меднения. Через каждые 5 секунд один из образцов извлекали из раствора химического меднения, промывали, высушивали и определяли

светопроницаемость и электрическое сопротивление медной поверхности. За время полного наращивания принимали время, за которое сопротивление поверхности диэлектрика в процессе химического меднения снижалось до 5 Ом, а светопроницаемость падала до 0%.

Светопроницаемость образцов измеряли с помощью автономного спектрофотометра X-rite серии s1bx в диапазоне от 0 до 100 %, где 0 – полностью непрозрачный объект, а 100 – светопроницаемость нефольгированного диэлектрика.

Электрическое сопротивление поверхности диэлектрика в процессе химического меднения измеряли с помощью омметра «ВИТОК».

Стабильность коллоидного активатора определяли ускоренным методом, согласно которому пробу помещали в закрытую тару и нагревали до 80°C. Стабильность раствора оценивали как время до потери им окраски и выпадения темного осадка (металлического палладия).

Сплошность слоя химической меди определяли с помощью т.н. метода «звёздное небо» (Backlight test) – контроль с применением подсветки с обратной стороны образца.

Измерение  $\zeta$ -потенциала частиц измельчённого стекловолокна проводили с помощью анализатора частиц Anton Paar Litesizer 500.

Микрорельеф поверхности медной фольги до и после микротравления изучали с помощью лазерного сканирующего микроскопа OLYMPUS LEXT OLS4100.

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

Современная типовая технология подготовки поверхности к непрямой металлизации включает стадии кондиционирования-очистки, микротравления и палладиевой активации.

### **Разработка процесса палладиевой активации**

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

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.

В растворах комплексного активатора палладий присутствует в виде комплексных ионов  $\text{Pd}^{2+}$  с хелатообразующими органическими лигандами. 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  $\text{Pd}^{2+}$  восстанавливаются до металла.

### ***Коллоидный палладиевый активатор***

Первоначально в качестве объектов исследований были выбраны растворы коллоидной

палладиевой активации, описанные в российском отраслевом стандарте (ОСТ 107.460092.004.01-86), различающиеся составом и температурой смешиваемых при приготовлении компонентов. Во всех приведенных в стандарте вариантах для приготовления растворов активаторов рекомендуется оловосодержащий раствор медленно приливать к раствору хлористого палладия, после чего выдерживать определенное время при заданной температуре.

В ходе экспериментов было обнаружено, что такие функциональные характеристики активатора, как стабильность и скорость зарастивания обработанной в нем поверхности диэлектрика слоем химической меди заметно различаются у *разных образцов* активатора, приготовленных с соблюдением всех требований стандарта для *данного варианта* приготовления. Возможно, это связано с небольшими различиями в скорости приливания и перемешивания растворов компонентов активатора.

Было сделано предположение, что от параметров процесса приготовления активатора зависит размер мицелл формирующейся коллоидной системы, который, в свою очередь, влияет на функциональные характеристики активатора.

С учетом изложенного исследовано влияние концентраций смешиваемых компонентов и параметров процесса приготовления на размер мицелл коллоидного активатора.

Установлено, что при медленном прилипании (в течение 10 с) оловосодержащих компонентов к палладийсодержащим компонентам для всех описанных в ОСТ вариантах пик распределения размеров ГДД мицелл, определенных методом динамического светорассеяния, приходится на 221 нм (рисунок 1, кр. 1). Быстрое смешивание (в течение 0,5 с) компонентов приводит к уменьшению преимущественного ГДД мицелл – пик распределения ГДД частиц смещается с 221 нм до 204 нм (рисунок 1, кр. 2). Снижение размеров частиц при быстром прилипании оловосодержащего компонента к раствору хлористого палладия, по-видимому, вызвано большим количеством адсорбированных на их поверхности ионов  $[\text{SnCl}_n]^{2-n}$ , препятствующих их агрегированию.

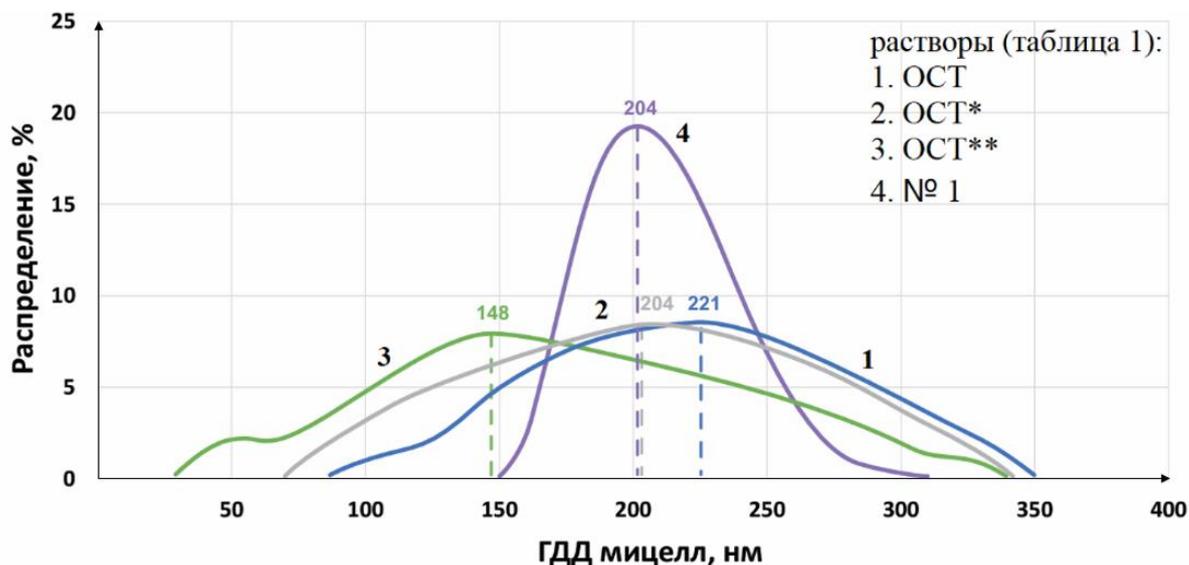


Рисунок 1 – Распределение ГДД мицелл коллоидного активатора

При медленном приливании палладийсодержащего компонента к оловосодержащему, т.е. при большом избытке хлорида олова по отношению к хлориду палладия в момент их взаимодействия, преимущественный ГДД формирующихся мицелл снижается до 148 нм (рисунок 1, кр. 3), при этом интервал дисперсности мицелл заметно расширяется.

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 палладия, обладая бóльшей удельной поверхностной энергией, проявляют бóльшую склонность к агрегированию.

Было обнаружено, что с ростом температуры смешиваемых палладий- и оловосодержащих растворов до 60°C ГДД мицелл снижается, а нагревание до более высоких температур не приводит к еще большему снижению размеров мицелл. Учитывая это концентраты растворов коллоидного активатора готовили смешиванием нагретых до 60°C палладий- и оловосодержащих компонентов с последующей выдержкой при этой же температуре.

Кроме того, было установлено, 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 из них рабочих растворов путем разбавления в 100 раз.

Так, например, был приготовлен концентрат активатора (№ 1, таблица 1) быстрым смешиванием 200 мл раствора хлористого палладия концентрацией 50 г/л в соляной кислоте (37%) и 600 мл раствора хлористого олова двуводного концентрацией 958 г/л в соляной кислоте (37%) с последующим доведением объема водой до 1000 мл. Как видно из рисунка 1 (кр. 4), преимущественный гидродинамический диаметр мицелл при этом не изменился (204 нм), а диапазон дисперсности заметно сузился (по сравнению с раствором ОСТ). Однако было обнаружено, что при хранении данного концентрата происходит увеличение преимущественного ГДД мицелл с 204 до 230 нм после 20 суток хранения, при бóльших сроках хранения происходит частичное разложение коллоидной системы с выпадением осадка металлического палладия.

Таблица 1 – Составы компонентов концентратов, порядок и параметры их смешивания\*

Компоненты раствора и параметры процесса смешивания		Растворы											
		ОСТ		ОСТ*		ОСТ**		№ 1		№ 2		№ 3	
		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	V, мл	c, г/л
I	PdCl <sub>2</sub>	200	1,5	200	1,5	200	1,5	200	50	200	50	200	50
II	SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	50	240	50	240	50	240	600	958	400	288	400	500
	C1		–		–		–		–		–		–
	C2		–		–		–		–		–		–
Выдержка 20 мин при 60°C		–		–		–		–		+		+	
Sn <sup>2+</sup> :Pd <sup>2+</sup>		35:1		35:1		35:1		50:1		10:1		18:1	
III	SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O		–		–		–		–	200	2300	200	1875
	C1		–		–		–		–		5		5
	C2		–		–		–		–		–		–
IV	H <sub>2</sub> O	до 1 л											
Sn <sup>2+</sup> :Pd <sup>2+</sup> в готовом продукте		35:1		35:1		35:1		50:1		50:1		50:1	
Порядок и продолжительность процесса смешивания		II + I (10 сек)		II + I (0,5 сек)		I + II (10 сек)		II + I (0,5 сек)					
Ультразвуковая обработка		–		–		–		–		–		–	

Температура смешиваемых растворов компонентов 60°C

Продолжение таблицы 1

Компоненты раствора и параметры процесса смешивания		Растворы											
		№ 4		№ 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	V, мл	c, г/л
I	PdCl <sub>2</sub>	200	50	200	50	200	50	300	34	200	50	200	50
II	SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	400	1150	400	1250	400	288	400	644	400	288	400	288
	C1		–		–		5		–		–		–
	C2		–		–		–		–		–		–
Выдержка 20 мин при 60°C		+		+		+		+		+		+	
Sn <sup>2+</sup> :Pd <sup>2+</sup>		40:1		44:1		10:1		22:1		10:1		10:1	
III	SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	200	575	200	375	200	2300	100	3174	200	3450	200	2300
	C1		5		5		–		5		5		–
	C2		–		–		–		–		–		5
IV	H <sub>2</sub> O	до 1 л											
Sn <sup>2+</sup> :Pd <sup>2+</sup> в готовом продукте		50:1		50:1		50:1		50:1		70:1		50:1	
Порядок и продолжительность процесса смешивания		II + I (0,5 сек)											
Ультразвуковая обработка		–		–		+		+		+		+	

При добавлении в концентрат (раствор № 1) после 20 минутной выдержки при температуре 60°C добавки C1 (4-гидрокси-3-метоксибензальдегида), рекомендуемой в литературе для увеличения стабильности аналогичных коллоидных палладиевых систем, ГДД

мицелл практически не изменился, но удалось предотвратить его увеличение в течение 90 суток хранения. Установлено, что оптимальной является концентрация стабилизирующей добавки в рабочем растворе 1 г/л. Следует отметить, что добавление 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида не после, а перед 20 минутной выдержкой смешанных компонентов, приводит к уменьшению преимущественного ГДД формирующихся мицелл и к существенному возрастанию доли более мелких мицелл и заметному расширению интервала их дисперсности.

Было установлено, что скорость зарастивания медью активированной поверхности диэлектрика возрастает с уменьшением ГДД мицелл активатора во всем исследованном диапазоне, но стабильность активатора заметно снижается при снижении преимущественного ГДД мицелл ниже значения 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, сужения интервала их дисперсности и увеличения стабильности активатора путем порционного добавления раствора хлористого олова к палладийсодержащему раствору.

Это было реализовано при приготовлении серии растворов (№ 2–9, таблица 1) 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.

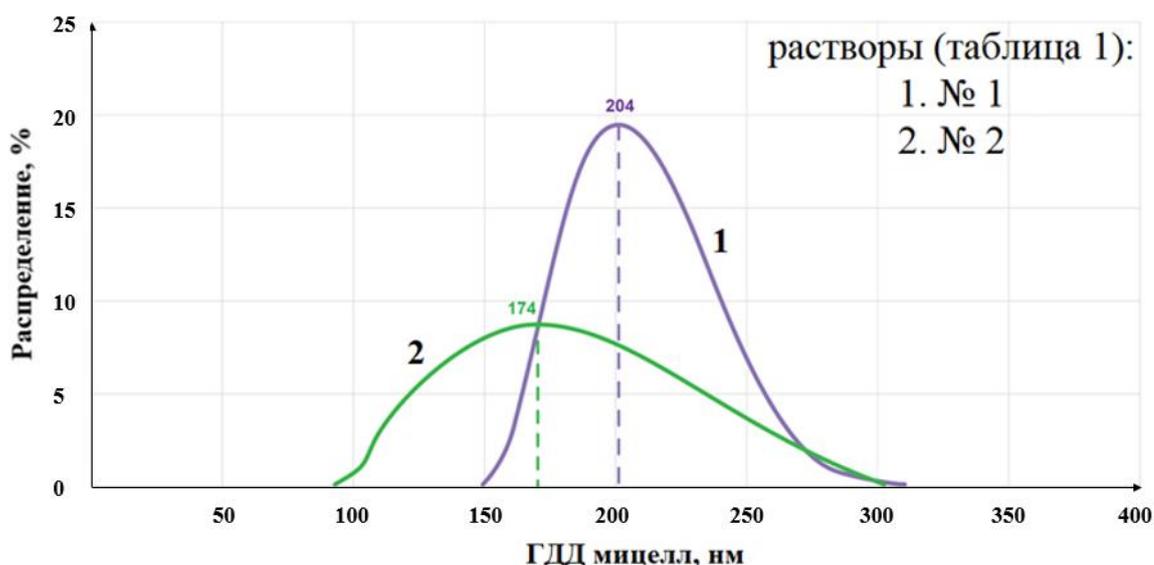


Рисунок 2 – Распределение ГДД мицелл коллоидных активаторов

Как видно из рисунка 2, при 2-х стадийном способе приготовления концентрата

формируются мицеллы с преимущественным ГДД 174 нм (кр. 2) при соотношении концентраций олова к палладию в растворах, смешиваемых на первой стадии, равном 10:1.

Следует отметить, что пик распределения ГДД мицелл зарубежного аналога, выбранного нами в качестве объекта сравнения, также приходится на 174 нм.

Был определен ГДД мицелл палладиевого активатора при соотношении концентраций  $\text{Sn}^{2+}:\text{Pd}^{2+}$  в смешиваемых на первой стадии приготовления растворах, равном 10:1, 18:1, 40:1 и 44:1 (растворы № 2–5 таблица 1), 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). Следует отметить, что при значении вышеуказанного соотношения, равном 44:1 (раствор № 5) и более, формируются мицеллы с наименьшим преимущественным ГДД (125 нм), однако, в этом случае существенно расширяется интервал дисперсности размеров мицелл и, как показали эксперименты, снижается стабильность раствора. Определено, что диапазон соотношений концентраций  $\text{Sn}^{2+}:\text{Pd}^{2+}$  в смешиваемых на первой стадии приготовления растворах 10:1–15:1 является оптимальным.

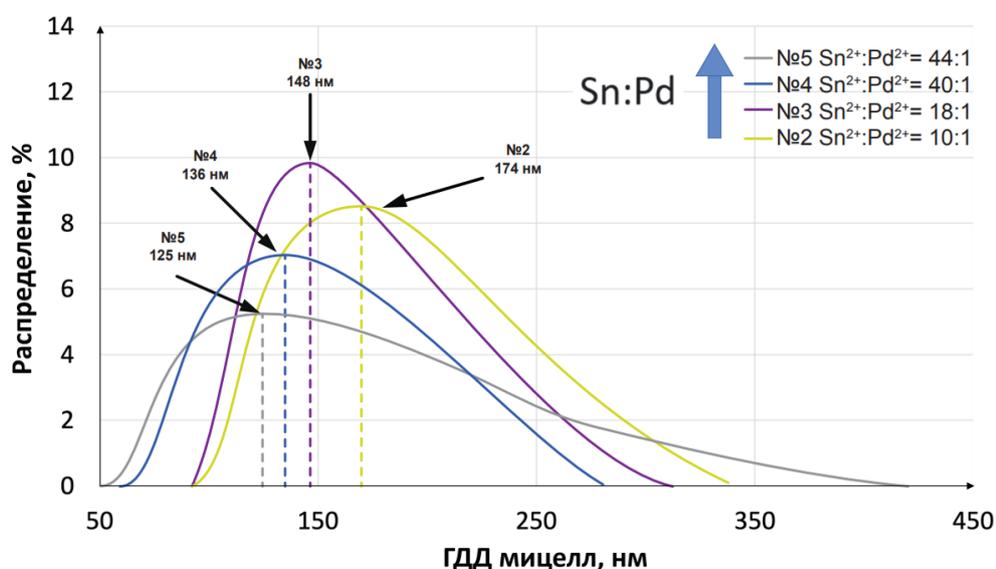


Рисунок 3 – Зависимость распределения ГДД мицелл от отношения Sn:Pd в смешиваемых на первой стадии компонентах концентрата коллоидного активатора

После добавления второй порции оловосодержащего компонента соотношение концентраций  $\text{Sn}^{2+}:\text{Pd}^{2+}$  в растворе должно находиться в интервале 50:1–60:1, поскольку при меньшем содержании олова в концентрате снижается его стабильность, а увеличение содержания олова (раствор № 8) 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.

Экспериментально установлено, что длительность выдержки раствора после реализации первой стадии смешивания компонентов должна быть  $20 \pm 2$  мин, т.к. вне этого диапазона стабильность концентрата коллоидного активатора снижается.

Установлено, что введение стабилизирующей добавки-антикоагулянта С1 на первой стадии приготовления концентрата (раствор № 6) 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 (таблица 1), так как это способствует максимальному увеличению стабильности и не расширяет интервал дисперсности мицелл, сформированных на первой стадии смешивания компонентов.

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  $60^\circ\text{C}$ . При такой обработке удается сформировать мицеллы с преимущественным ГДД, не превышающим 90 нм (71 нм; кр. 2 на рисунке 4). Однако это приводит к заметному ухудшению стабильности растворов – после 168 часов старения преимущественный ГДД возрастает до 188 нм, и существенно расширяется диапазон дисперсности ГДД мицелл (кр. 3, рисунок 4).

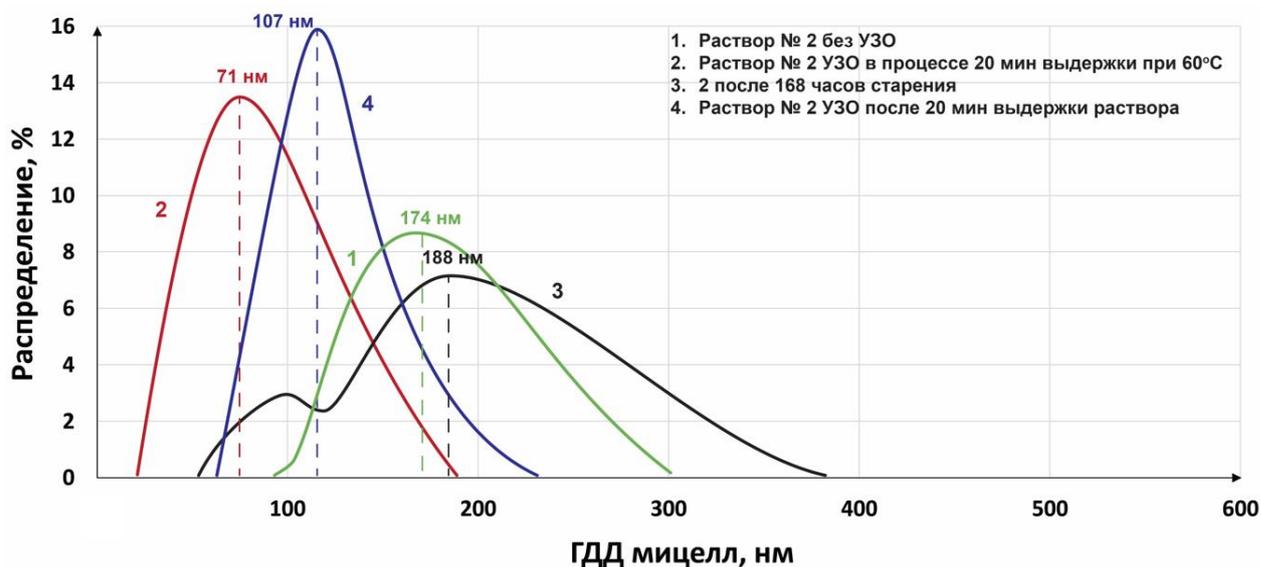


Рисунок 4 – Влияние ультразвуковой обработки на ГДД мицелл коллоидного активатора

Если ультразвуковую обработку (в течение 15 мин) раствора, полученного после первой стадии смешивания, произвести *не в ходе*, а *после* его 20 минутной выдержки при температуре  $60^\circ\text{C}$ , размер частиц снижается в меньшей степени (до 107 нм, кр. 4, рисунок 4), а стабильность рабочего раствора активатора при этом не только не ухудшается, а возрастает примерно на 50% (рисунок 5).

Как видно из приведенной на рисунке 6 зависимости скорости заравнивания медью активированной поверхности диэлектрика от размера мицелл использованного для активации раствора, с увеличением преимущественного 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.

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 5). 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.

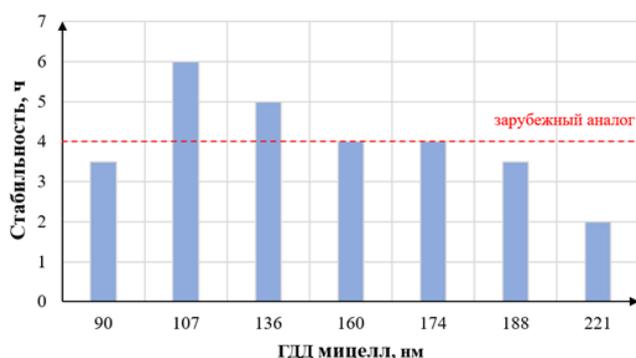


Рисунок 5 – Зависимость стабильности рабочих растворов от размеров мицелл палладиевого активатора

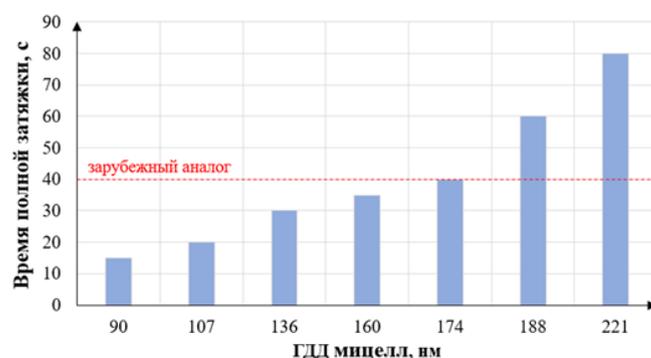


Рисунок 6 – Зависимость времени полной затяжки поверхности диэлектрика медью от размеров мицелл палладиевого активатора

Наилучшие результаты были получены при использовании в качестве стабилизирующих добавок соединения С2 (раствор № 9). Стабильность раствора на основе концентрата № 9 (таблица 1) в 2,5 раза превышает стабильность зарубежного аналога. Еще одним положительным результатом использования стабилизирующей добавки С2 является сужение диапазона дисперсности формирующихся мицелл при сохранении их преимущественного размера.

В результате вышеприведенных исследований был установлен оптимальный состав и разработана методика приготовления концентрата и рабочего раствора коллоидного палладиевого активатора, превосходящего зарубежный аналог 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).

#### ***Комплексный палладиевый активатор***

В последнее время в мировой практике наряду с коллоидным палладиевым активатором находят применение ионные комплексные активаторы, преимуществом которых является большая равномерность распределения палладия на активированной поверхности, стабильность

процесса активации и возможность использования для более широкого спектра диэлектриков.

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 (таблица 2).

Таблица 2 – Составы растворов комплексной палладиевой активации

Раствор	УМ-ПЛ1		УМ-ПЛ2	
	мг/л	мМоль/л	мг/л	мМоль/л
PdCl <sub>2</sub>	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

Восстановление ионов палладия на стадии постактиваии производилось в разработанном растворе восстановителя, содержащем: 10 г/л боргидрида натрия, 12 г/л борной кислоты и гидроксид калия до рабочих значений рН, при t 18–25°C и τ 3,0–3,5 мин.

Исследование сплошности химического медного покрытия в отверстиях ПП показало, что минимальной концентрацией ионов палладия, при которой сохраняется требуемое качество медного покрытия в отверстиях (балл D8–D10 по методике Backlight test), является 5 мг/л для раствора УМ-ПЛ1, 25 мг/л – для УМ-ПЛ2. Эти результаты коррелируют с приведенными на рисунке 7 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.

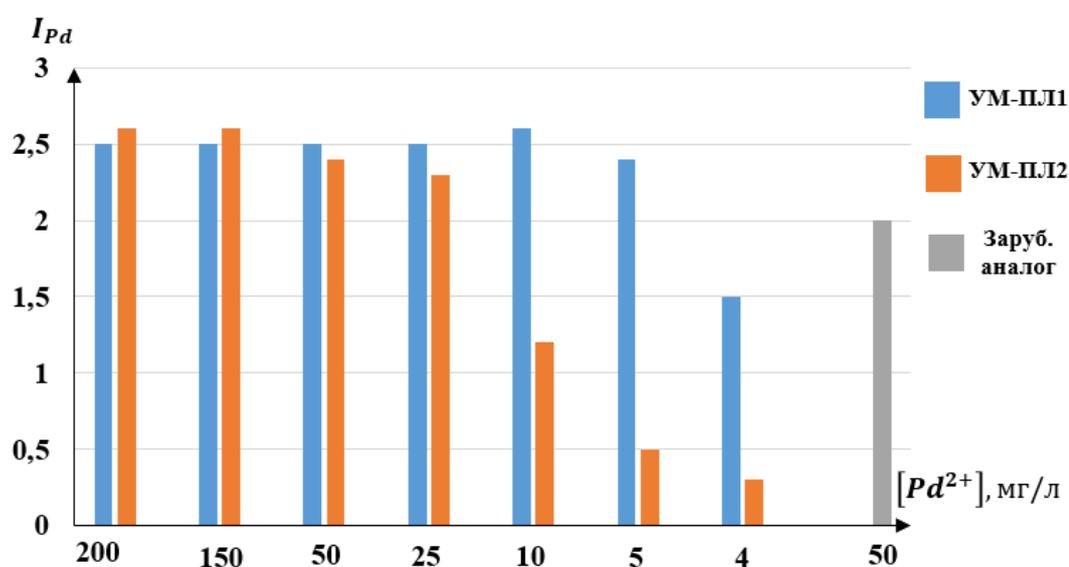


Рисунок 7 – Зависимость интенсивности сигнала палладия, адсорбированного на поверхности диэлектрика, от его концентрации в растворе активации

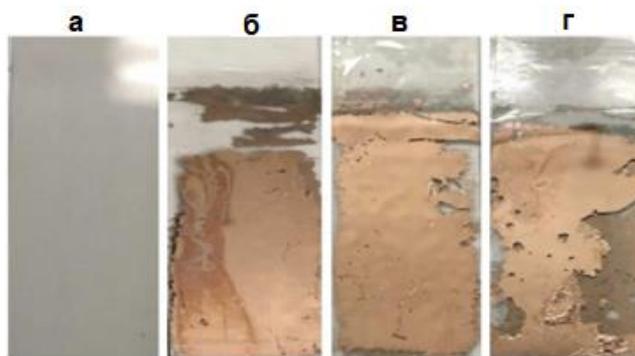
### Разработка процесса очистки-кондиционирования

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. В процессе сверления отверстий ПП стекловолокно оголяется, вследствие чего на стадии активации затрудняется адсорбция на отрицательно заряженном стекловолкне одноимённо заряженных мицелл активатора, что приводит к непокрытиям отверстий химической 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. Следует отметить, что сведения об *экспериментальном подтверждении* факта перезарядки поверхности диэлектрика на данной стадии обработки ПП в литературе отсутствуют.

Был составлен раствор очистки, дополнительно содержащий кондиционирующую добавку, в качестве которой был исследован ряд веществ, способных, вследствие строения их молекул, адсорбировавшись на поверхности диэлектрика, изменять его поверхностный заряд.

Измерения  $\xi$ -потенциала показали, что после обработки поверхности стекловолкна в растворе, содержащем первичные оксиэтилированные высшие жирные спирты (1,2 г/л), моноэтаноламин (2,4 г/л) и гидрофильные катионные азотсодержащие полимеры (К1 и К2 по 0,6 г/л каждого), происходит перезарядка поверхности стекловолкна с  $-17$  мВ до  $+44$  мВ.

Приведенные на рисунке 8 фотографии медненных стеклянных образцов показывают, что разработанная композиция не уступает по кондиционирующей способности зарубежному аналогу, а разделение стадий очистки и кондиционирования нецелесообразно, поскольку не способствует повышению эффективности процесса подготовки поверхности к металлизации.



- 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 8 – Фотографии поверхности стеклянных образцов с медным покрытием

### 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.

Разработан раствор, содержащий 35–60 г/л  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 10–40 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%) и 0,5 г/л  $\text{Cu}^{2+}$  (в виде сульфата меди), в котором в результате травления при температуре  $30 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение  $\tau$  30–180 с формируется микрорельеф с показателями шероховатости  $R_a$  0,165 мкм и  $R_z$  0,925 мкм, при этом средняя толщина слоя растворившейся меди не превышает 1,2 мкм, что удовлетворяет современным требованиям к растворам микротравления перед химическим меднением.

### Сравнение технологических характеристик разработанных композиций и зарубежных аналогов

Приведенные в таблице 3 данные о скорости изменения в течение процесса химического меднения омического сопротивления и светопрозрачности (Тг) поверхности диэлектрика, а также фотографии металлизированных образцов, подготовленных по разработанной технологии с использованием разработанных композиций, иллюстрируют, что по динамике формирования химического медного слоя разработанные композиции превосходят зарубежные аналоги.

По сплошности химического медного покрытия в отверстиях тест-купонов образцы, подготовленные по разработанной технологии, не уступают зарубежному аналогу и оцениваются баллом D9–10.

Таблица 3 – Изменение внешнего вида, светопрозрачности и омического сопротивления поверхности диэлектрика в процессе химического меднения  
( $\tau$  – длительность процесса химического меднения)

$\tau$ , с	5	10	15	20	40	60	300	1200
<b>УМ</b>								
R, Ом	48,11	31,41	12,39	4,56	1,46	0,60	0,11	0,04
Тг, %	15	9	4	0	0	0	0	0
<b>Зарубежный аналог</b>								
R, Ом	950	43,29	37,65	29,46	7,47	1,3	0,11	0,04
Тг, %	30	6	4	3	0	0	0	0

### Разработка технологических процессов подготовки поверхности отверстий к химическому меднению

Определены рабочие диапазоны концентраций разработанных композиций, а также

режимных параметров для каждой из стадий подготовки поверхности к металлизации. Разработаны и протестированы режимы корректировки каждого из рабочих растворов в процессе их эксплуатации с использованием в качестве корректирующих растворов исходных концентратов.



Рисунок 9 – Схема технологического процесса подготовки поверхности печатной платы к химическому меднению

Разработанные композиции (УМ) для стадий подготовки поверхности ПП к металлизации успешно протестированы в цехе печатных плат на АО «НИЦЭВТ», получен акт испытаний и рекомендации по внедрению в производство.

#### Разработанная научно-техническая документация

Разработаны и утверждены:

1. Технологические инструкции (ТИ) на применение разработанных композиций.
2. Технические условия (ТУ) на разработанные композиции.

В ТИ и ТУ отражены разработанные 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.

#### 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  $105 \pm 5$  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  $105 \div 175$  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  $60^\circ\text{C}$  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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ**

### **Публикации в изданиях индексируемых в международных базах данных:**

1. Grigoryan N.S. Surface preparation before chemical copper plating of holes in printed circuit boards. Part I / N.S. Grigoryan, **S.A. Savitskaya**, N.A. Asnis [et al.] // International Journal of Corrosion

and Scale Inhibition. – 2022. Vol. 11, No. 4. – P. 1593–1603. – DOI 10.17675/2305-6894-2022-11-4-11 (**Scopus, Web of Science**).

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

3. Grigoryan N.S. Surface preparation before chemical copper plating of printed circuit board holes. Part II. Activation / N.S. Grigoryan, **S.A. Savitskaya**, I.S. Korotkikh [et al.] // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2024. – Vol. 13, No. 3. – P. 1741–1750. – DOI 10.17675/2305-6894-2024-13-3-23 (**Scopus, Web of Science**).

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

**Публичные доклады на международных и всероссийских научных мероприятиях (конференциях, съездах, симпозиумах, конгрессах):**

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

2. Митько Д.В. Кондиционирование поверхности диэлектрика в процессе металлизации отверстий печатных плат / Д.В. Митько, О.И. Бардина, **С.А. Савицкая** [и др.] // Инновационные материалы и технологии – 2021: материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых, Минск, 19 – 21 января 2021 года. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2021. – С. 476–477.

3. Solopchuk M.S. Conditioning and etching of the surface of printed circuit boards holes prior to metallization / M.S. Solopchuk, O.I. Bardina, D.V. Mitko, N.S. Grigoryan, **S.A. Savitskaya**, A.A. Abrashov, N.A. Asnis // Machines. Technologies. Materials. – 2021. – Issue 4. – P. 144–145.

4. Савицкая С.А. Перезарядка поверхности диэлектрика в процессе подготовки к химическому меднению / **С.А. Савицкая**, Д.В. Митько, О.И. Бардина [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. Т. 35, № 5 (240). – С. 41–42.

5. Алешина В.Х. Композиция для микротравления поверхности отверстий печатных плат перед металлизацией / В.Х. Алешина, Н.С. Григорян, **С.А. Савицкая** [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36, № 13 (262). – С. 40–42.

6. Драгунова А.Ю. Перезарядка поверхности диэлектрика в процессе подготовки к

химическому меднению / А.Ю. Драгунова, И.С. Коротких, **С.А. Савицкая** [и др.] // Инновационные материалы и технологии – 2024: материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых, Минск, 31 марта – 04 апреля 2024 года. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2024. – С. 351–353.