

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



Алешина Венера Халитовна

**Разработка технологического процесса электроосаждения
равномерных медных покрытий в отверстиях печатных плат**

2.6 Химическая технология

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 – 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1. Печатная плата, определение, классификация	12
1.2. Технологии производства печатных плат	14
1.2.1. Субтрактивная технология	15
1.2.2. Аддитивная технология	18
1.2.3. Схема технологического процесса изготовления печатных плат (субтрактивный метод)	19
1.2.3.1 Сверление сквозных отверстий и подготовка стенок отверстий к металлизации	19
1.3. Металлизация отверстий печатных плат	24
1.3.1. Химическое меднение отверстий	24
1.3.2. Гальваническое меднение отверстий	24
1.3.3. Электролиты меднения	25
1.3.3.1. Влияние неорганических компонентов сернокислого электролита на процесс электроосаждения меди	34
1.3.3.2. Функциональные добавки в электролит меднения печатных плат и предполагаемый механизм их действия	38
1.3.4. Влияние режимных параметров электролиза на свойства покрытия	63
1.3.5. Аноды	65
1.3.6. Очистка электролита	66
1.3.7. Требования к медному покрытию	67
1.3.8. Основные дефекты при металлизации отверстий	69
1.3.9. Контроль толщины медного покрытия в отверстиях печатных плат	72
1.4. Выводы из обзора литературы	74
Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ	75
2.1. Приготовление электролита	75
2.2. Определение рассеивающей способности электролита	78

2.3. Исследование микрорассеивающей способности электролита	82
2.4. Исследование микрорельефа поверхности покрытий	84
2.5. Определение блеска покрытий	84
2.6. Поляризационные исследования	85
2.6.1. Катодные поляризационные кривые	85
2.6.2. Хронопотенцио- и хроноамперограммы	85
2.7. Эллипсометрические исследования	86
2.8. Определение относительного удлинения медного покрытия	87
2.9. Аналитическое определение концентрации компонентов электролита	88
2.9.1. Определение концентрации Cu^{2+}	88
2.9.2. Определение концентрации серной кислоты	89
2.9.3. Определение концентрации хлор-ионов	89
2.9.4. Определение содержания органических добавок	90
2.10. Тестирование электролита в угловой ячейке Хулла	91
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	92
3.1. Описание объектов исследования	92
3.2. Определение рассеивающей способности электролита (ячейка Херинга-Блюма)	95
3.2.1. Исследование влияния состава базовой части электролита на рассеивающую способность электролита	95
3.2.2. Исследование влияния органических добавок на рассеивающую способность электролита	96
3.3. Поляризационные исследования	100
3.3.1. Влияние природы добавок на катодные поляризационные кривые процесса восстановления меди	100
3.3.2. Хронопотенцио- и хроноамперограммы процесса восстановления меди	106
3.4. Эллипсометрические исследования	112
3.5. Распределение медного покрытия в отверстиях печатных плат	115
3.6. Микрорассеивающая способность электролита	123
3.7. Физико-механические свойства покрытий	132

Глава 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ МЕДНЕНИЯ ОТВЕРСТИЙ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ	137
4.1. Оптимизация состава электролита и режимных параметров	137
4.2. Корректировка электролита	142
4.3. Разработанная научно-техническая документация	144
4.4. Результаты тестирования электролита в заводских условиях	144
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	145
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	148
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	149
ПРИЛОЖЕНИЕ А	167
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	168
ПРИЛОЖЕНИЕ В	170
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	172

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

Гальванические медные покрытия широко используются в гальванотехнике: в качестве подслоя при нанесении многослойных покрытий на детали из стали, цинка и др. металлов; для защиты стали от цементации; получения гальванопластических копий сложнопрофилированных поверхностей; в производстве радиоэлектронных изделий – для металлизации отверстий печатных плат (ПП) с целью обеспечения электрического контакта токопроводящего рисунка (ТПР) различных слоев многослойных печатных плат (МПП), а также изготовления волноводов [1, 2].

Печатные платы являются неотъемлемой частью современных приборов и оборудования, предназначены для электрического соединения и механического крепления на них радиоэлектронных изделий (РЭИ) и представляют собой пластину из диэлектрика (стеклотекстолит, гетинакс и др.), на поверхности и/или в объеме которой сформированы электропроводящие цепи электронной схемы [3].

С учетом современных требований к габаритам и компактности изделий все более востребованными в промышленности становятся многослойные печатные платы, представляющие собой запрессованные чередующиеся слои диэлектрика с нанесенным токопроводящим рисунком [4]. ТПР располагается как на внешних сторонах платы, так и на поверхности внутренних слоев ПП, электрическая связь между которыми осуществляется посредством металлизации сквозных отверстий ПП. Изучение состояния рынка печатных плат показывает, что доля многослойных плат растет год от года. Анализируя производственные объемы ряда предприятий, можно предположить, что приблизительно четверть объема российского рынка составляют многослойные печатные платы [5]. Так, в 2008 г. многослойные платы составляли только 4,2% от общего объема заказов, а в 2012 г. этот показатель вырос более чем в три раза и составил 14,9%. В 2015 г. доля МПП достигла 41% и имеет тенденцию к росту [6].

Уже сейчас некоторые российские предприятия, которые в недавнем прошлом начали заниматься коммерческим выпуском ПП, отказались от выпуска односторонних и двусторонних плат в пользу МПП ввиду существенно большей прибыли и отдачи от капиталовложений в производство [5].

Технология металлизации сквозных отверстий ПП включает в себя стадии подготовки (очистка-кондиционирование, травление, активация), химического меднения и последующего электроосаждения меди. Эти процессы играют определяющую роль в обеспечении качества печатных плат [7].

С развитием электронной промышленности все более ужесточаются требования к качеству многослойных печатных плат, усложняется их конструкция и возрастает класс точности (ГОСТ 53.429-2009 [8]). Это означает уменьшение ширины дорожек ТПР, расстояния между краями соседних проводников, диаметра отверстий и увеличение аспектного соотношения – отношения толщины платы к диаметру отверстия (IPC-2221A [9] и IPC-2222 [10]). В связи с этим становится все труднее обеспечивать качественную металлизацию отверстий МПП. Требуемые технические характеристики ПП в значительной степени обеспечиваются равномерностью распределения электроосажденного медного покрытия в отверстиях и на поверхности ПП. Для меднения отверстий современных МПП требуются высокотехнологичные электролиты, обладающие высокой рассеивающей способностью (РС), обеспечивающие равномерность медного покрытия при высоком значении аспектного соотношения ПП.

Рассеивающая способность электролитов, как известно, зависит от таких электрохимических факторов как электропроводность, поляризуемость, которые, в свою очередь, зависят от состава электролита [11]. В зарубежных технологиях меднения отверстий МПП используются функциональные добавки, сочетание которых в электролите позволяет добиться высокой рассеивающей способности, обеспечивающей равномерность покрытия в отверстиях ПП [12].

Отечественные композиции для меднения печатных плат (ГОСТ 23.770-79 [13], ОСТ 107.460092.028-96 [14]) не удовлетворяют ужесточившимся современным требованиям, в частности, по равномерности покрытия в

отверстиях, а также стабильности и ресурсу электролита. Российские производители вынуждены использовать импортные технологии. Известными недостатками импортных композиций являются их высокая стоимость, обусловленная длинным логистическим плечом, а также необходимость складских запасов и санкционные риски.

В связи с изложенным разработка отечественной технологии гальванического меднения отверстий печатных плат, отвечающей современным требованиям и не уступающей по характеристикам зарубежным процессам, является важной научно-технической задачей, решению которой посвящена настоящая диссертационная работа.

Степень разработанности темы. Анализ литературных данных, включая патенты, показал практически полное отсутствие информации о российских разработках электролита меднения отверстий печатных плат с высоким значением аспектного соотношения, а также о механизме влияния различных функциональных добавок на технические характеристики покрытий.

Цель работы

Разработка импортзамещающей технологии гальванического меднения, позволяющей получать равномерные, пластичные покрытия в отверстиях МПП с высоким аспектным соотношением.

Задачи работы

1. Исследование влияния содержания основных компонентов базовой (минеральной) части электролита на его рассеивающую способность.
2. Исследование влияния природы и концентрации органических добавок на скорости восстановления меди.
3. Исследование влияния природы и концентрации органических добавок на рассеивающую способность электролита.
4. Исследование влияния состава электролита и параметров процесса электроосаждения на функциональные характеристики покрытий.
5. Исследование стабильности электролита.
6. Разработка корректирующих концентратов и режима корректировки

электролита в процессе эксплуатации.

7. Проведение испытаний разработанной технологии в заводских условиях.

Научная новизна

1. Выявлено, что все типы добавок в сернокислые электролиты, используемые для меднения отверстий печатных плат, классифицируемые в литературе и на практике как «ингибиторы», «выравниватели» и «ускорители», при раздельном введении ингибируют процесс восстановления меди из сульфатного электролита. Торможение процесса восстановления меди из электролита, содержащего «ингибитор», усиливается при добавлении в электролит «выравнивателя» и деполяризуется (ослабляется) при добавлении «ускорителя». При добавлении «ускорителя» в электролит с «ингибитором» и «выравнивателем» деполяризующее действие «ускорителя» не проявляется.

2. С помощью эллипсометрических измерений определено, что толщина поверхностной пленки на медном катоде в присутствии добавок «ингибитор» или «ускоритель» не зависит от поляризации катода (8–12 нм и 37–48 нм соответственно), а толщина поверхностной пленки в присутствии в электролите добавки «выравниватель» минимальна в отсутствие катодной поляризации (7–9 нм) и возрастает (до 18–35 нм) при поляризации электрода (на 200 мВ). При сочетании в электролите добавок «ингибитор» + «выравниватель» толщина поверхностной пленки на поляризованном катоде принимает промежуточное значение (13–17 нм) и практически не изменяется после добавления в раствор добавки «ускоритель» (12–17 нм), а при добавлении «ускорителя» в раствор, содержащий только «ингибитор», толщина поверхностной пленки возрастает и приближается к толщине поверхностной пленки для раствора с «ускорителем» (35–43 нм).

Теоретическая и практическая значимость

1. Экспериментально установлены добавки в электролит меднения отверстий печатных плат, обеспечивающие равномерность по толщине медных покрытий в отверстиях и на поверхности печатных плат: «ингибитор» – полиэтиленгликоль 4000; «выравниватель» – 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-

диметиланилин хлористый или полиэтиленимин (M_w 25000 г/моль, разветвленный); «ускоритель» – 3-меркапто-1-пропансульфонат натрия.

2. Разработана импортзамещающая технология гальванического меднения сквозных отверстий печатных плат, не уступающая зарубежному аналогу в равномерности по толщине покрытий в отверстиях и на поверхности печатных плат, по блеску и пластичности покрытий, а также стабильности электролита.

Методология и методы исследования

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

Положения, выносимые на защиту

На защиту выносятся результаты:

- исследования влияния природы и концентрации органических добавок на скорости осаждения меди.
- исследования влияния природы и концентрации органических добавок на рассеивающую способность электролита и распределение медного покрытия внутри отверстий печатных плат.
- исследования влияния добавок на микрорассеивающую способность электролита на образцах с регулярным микропрофилем треугольной формы.
- эллипсометрических исследований поверхностных пленок на медном поляризованном катоде.
- исследования морфологии, блеска, относительного удлинения и пластичности покрытий.
- исследования стабильности раствора, а также режим корректировки электролита в процессе эксплуатации.
- тестирования электролита на действующем производстве.

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

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на 16 международных и всероссийских конференциях и съездах, в т.ч.: XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 2019 г.); XI, XII, XIII Международные научные конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (г. Плес, 2020, 2021, 2022 гг.); VII International Scientific Congress Innovations 2021 (г. Варна, Болгария, 2021 г.), Всероссийская конференция «Обработка поверхности и защита от коррозии» (г. Москва, 2021 г.), II Международная научно-практическая конференция «Обработка поверхности и защита от коррозии» (г. Москва, 2023 г.) и др.

Патенты, публикации и источники финансирования. Результаты работы защищены патентом. По теме диссертации опубликовано 19 научных работ, в том числе 2 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, 1 статья – в журнале, входящем в перечень ВАК, 16 тезисов докладов – в материалах всероссийских и международных конференций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания на оказание услуг № 075-00068-20-01 от 21.02.2020 г., шифр FSSM-2020-0005 (2020–2023 гг.) и РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках внутреннего инициативного гранта молодых ученых № ВИГ-2022-015 от 01 июля 2022 г.

Личный вклад автора:

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

– Постановка цели и задач работы, планирование и выполнение экспериментов.

– Разработка теоретических положений диссертации, анализ полученных результатов исследования и подготовка публикаций по выполненной диссертации.

– 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 и списка работ, опубликованных автором. Общий объем работы: 172 страницы, включая 106 рисунков, 25 таблиц, библиографию из 177 наименований и приложений.

Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Электроника – наиболее быстро развивающаяся область науки и техники, одно поколение электронного оборудования сменяет другое каждые три-пять лет. Меняются и технологии печатных плат, сборки и монтажа компонентов, составляющих основу печатного монтажа. Базовые технологии ПП обрастают новыми приемами и операциями, расширяются их возможности за счет использования прецизионного оборудования, более качественных материалов [15].

1.1. Печатная плата, определение, классификация

ПП представляет собой пластину из диэлектрика (стеклотекстолит, гетинакс и др.), на поверхности и в объеме которой сформированы электропроводящие элементы электронной схемы, предназначенные для электрического и механического соединения компонентов электроники [3].

По ГОСТ Р 53429-2009 [8] ПП классифицируют по количеству уровней разводки проводников: односторонние (ОПП), двухсторонние (ДПП) и многослойные [15, 16].

ОПП представляет собой плату, у которой медные проводники и все необходимые элементы, необходимые для установки РЭИ и функциональных схем, расположены на одной из сторон печатной платы (рисунок 1.1а). К недостаткам относятся невысокая надежность и слабость крепления элементов. ОПП применяют в монтаже РЭИ для блоков питания, устройств связи.

ДПП – это плата, на обеих сторонах которой выполнены элементы проводящего рисунка и все требуемые соединения в соответствии с принципиальной электрической схемой (рисунок 1.1б). Для соединения проводящих рисунков между слоями используются металлизированные сквозные отверстия. РЭИ могут размещаться как на одной, так и на обеих сторонах. Применяются в измерительной технике, системах управления, автоматического регулирования и др.

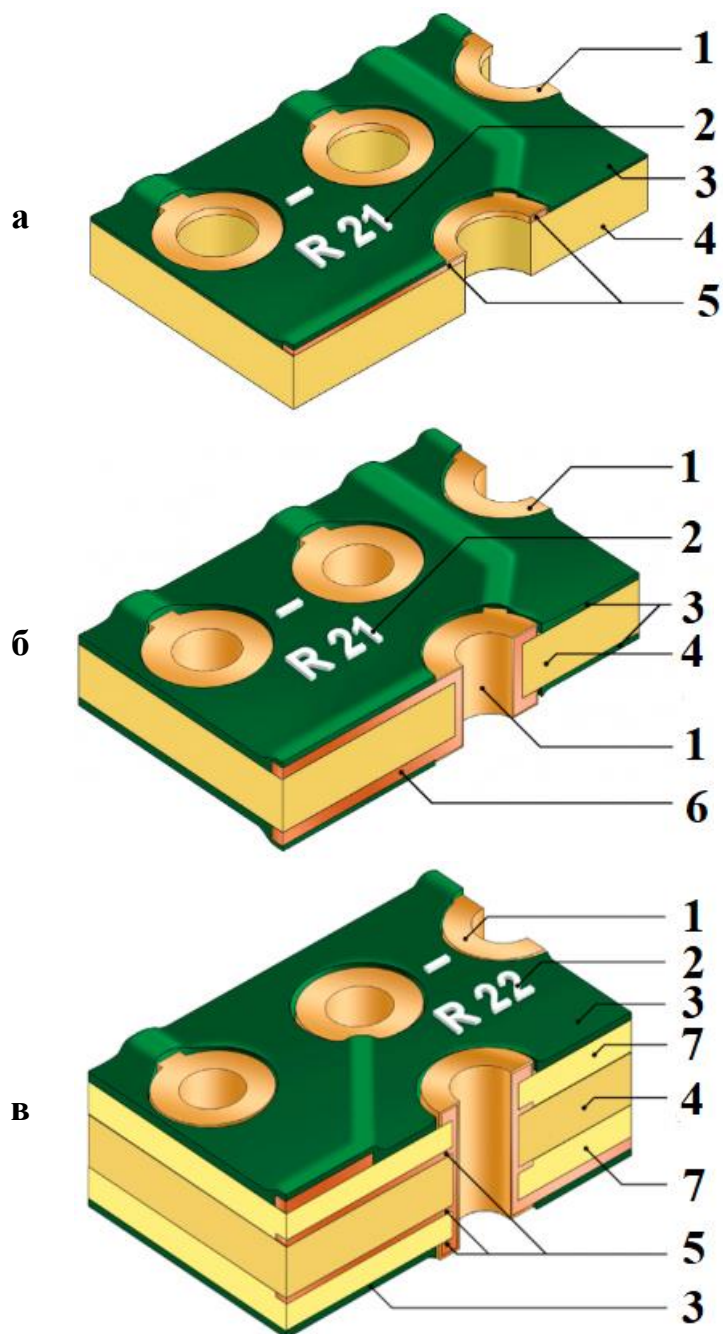


Рисунок 1.1 – а) ОПП; б) ДПП; в) МПП: 1 – иммерсионное золото; 2 – маркировочная краска; 3 – защитная паяльная маска; 4 – диэлектрическое основание (стеклотекстолит); 5 – медная фольга; 6 – электроосажденная медь; 7 – препрег [18]

В том случае, если формирование системы проводящих рисунков на ДПП становится непростой задачей, прибегают к МПП, состоящим из чередующихся слоев диэлектрика (рисунок 1.1в). ТПР располагаются на внешней стороне и внутренних слоях диэлектрика, между которыми выполнены необходимые соединения.

Наибольшее распространение нашли МПП, обладающие надежностью и

устойчивостью к различным природным и механическим условиям [17]. МПП применяются во всех электронных устройствах, включая товары широкого потребления, такие как портативные видеокамеры, сотовые телефоны, проигрыватели аудиодисков и др. [16].

1.2. Технологии производства печатных плат

Для изготовления ПП чаще всего используют фольгированный с одной или двух сторон стеклотекстолит марки FR-4. Толщина материала основания может быть 0,5; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0 мм, толщина фольги 18 и 35 мкм.

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). Он состоит из трех слоев: защитной полиэтиленовой пленки, среднего слоя, чувствительного к УФ-излучению и внешней оптически прозрачной лавсановой пленки, предназначенной для защиты фоторезиста от окисления на воздухе [15].

Существует два основных способа формирования ТПР:

1. *Субтрактивный.* ТПР получается травлением медной фольги по защитному изображению в фоторезисте (полимерный светочувствительный материал) или металлорезисте (сплав олово-свинец). То есть происходит процесс вычитания (вытравливания лишнего), отсюда происхождение названия (от англ. subtractive – отнимающий, лишаящий).

2. *Аддитивный.* Формирование ТПР осуществляется добавлением на голую (без медной фольги) подложку меди заданного рисунка. Это можно сделать электроосаждением меди, трафаретным нанесением проводящей пасты или укладкой провода с изоляцией на подложку по предварительно определенным трассам (от англ. additive – прибавление) [16].

Данные методы признаны базовыми в отечественной и зарубежной практике производства печатных плат. В обоих используется сухой пленочный фоторезист [15].

1.2.1. Субтрактивная технология

Субтрактивные технологии подразделяют на негативный, позитивный и тентинг-процессы.

1. *Негативный процесс с применением СПФ*, который используется при производстве ОПП или МПП (рисунок 1.2). В данном методе металлизация внутренних стенок отверстий не предусмотрена. В качестве заготовки применяется фольгированный диэлектрик.

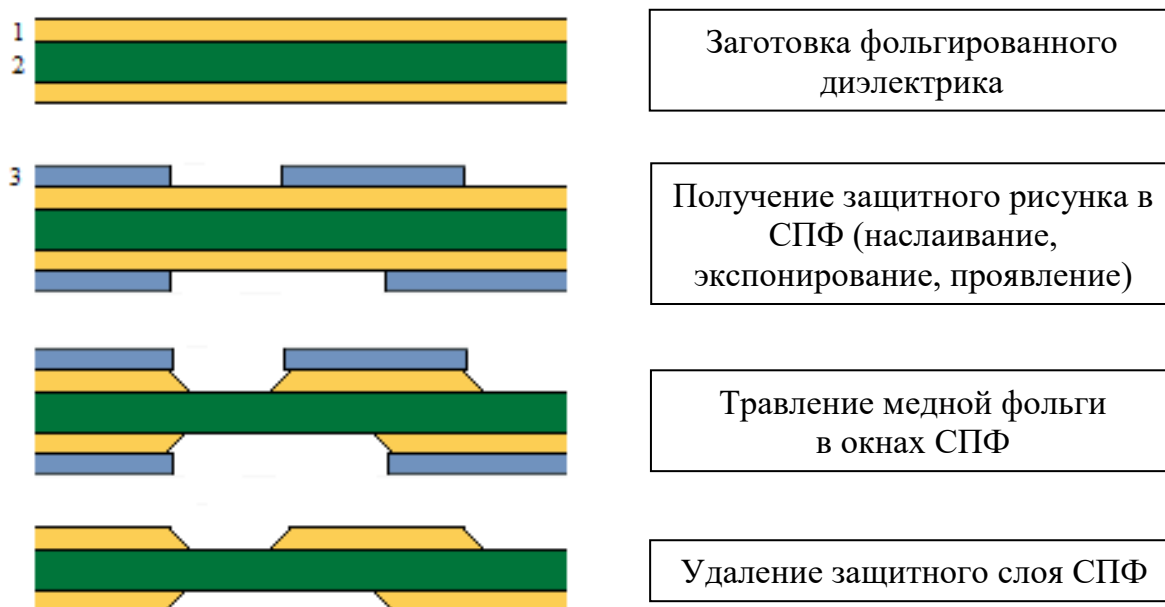


Рисунок 1.2 – Технологическая схема негативного процесса получения ТПР с помощью СПФ: 1 – медная фольга; 2 – диэлектрик; 3 – СПФ [19]

Проводящий рисунок на поверхности фольги формируется наслаиванием защитной пленки СПФ, экспонирования и проявления, после чего открытые участки медной фольги стравливаются.

2. *Позитивный процесс с применением СПФ* (рисунок 1.3). ТПР формируется на двух сторонах фольгированного диэлектрика, в котором электрическая связь между слоями обеспечивается металлизированными сквозными отверстиями. В первую очередь происходит сверление отверстий, их

очистка, химическое меднение (~1 мкм) и дальнейшая предварительная металлизация (5–7 мкм) медью стенок отверстий и всей поверхности фольги. На втором этапе производят наслаивание экспонирование и проявление СПФ на полученные заготовки фольгированного диэлектрика с металлизированными отверстиями. После этого в окна СПФ (на участки, на которых СПФ отсутствует), электролитически осаждают медь, а поверх неё – металлорезист. После формирования ТПР СПФ на пробельных местах подвергают травлению до появления диэлектрика [17].

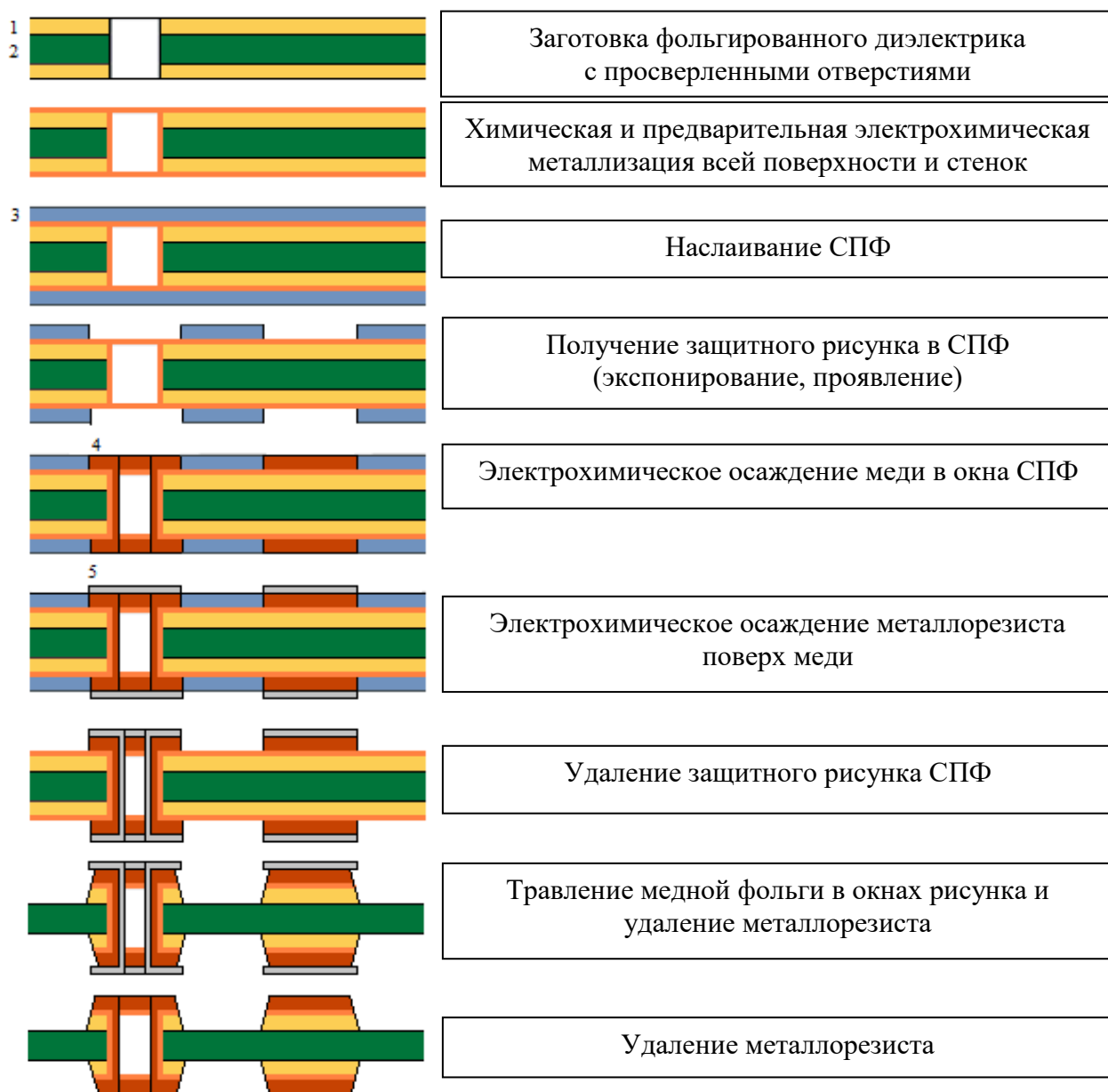


Рисунок 1.3 – Технологическая схема позитивного процесса получения ТПР с помощью СПФ: 1 – медная фольга; 2 – диэлектрик; 3 – СПФ; 4 – электроосажденная медь; 5 – металлорезист [20]

3. *Тентинг-процесс* (рисунок 1.4). Заготовкой для изготовления ПП в этом процессе является фольгированный диэлектрик, который предварительно проходит стадии формирования отверстий, металлизации всей платы, включая внутренние стенки отверстий. Последующий нанесенный СПФ 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 должно быть без заусениц, что обеспечит качественное запечатывание отверстий фоторезистом [21].

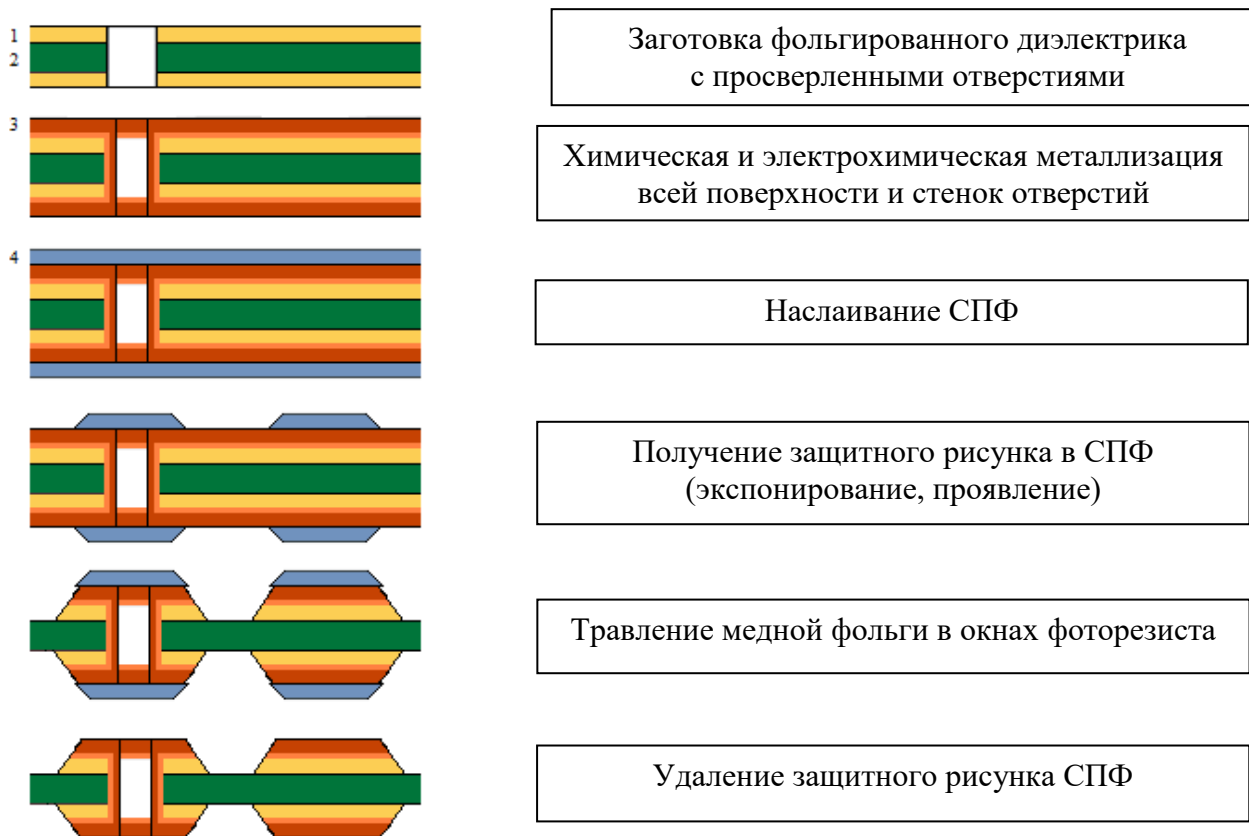


Рисунок 1.4 – Технологическая схема тентинг-процесса получения ТПР с помощью СПФ: 1 – медная фольга; 2 – диэлектрик; 3 – химическая и электроосажденная медь; 4 – СПФ [20]

1.2.2. Аддитивная технология

Для изготовления ПП с шириной проводников и зазоров 50–100 мкм с толщиной проводников 30–50 мкм рекомендуется использовать метод ПАФОС (рисунок 1.5). 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 [17, 22].

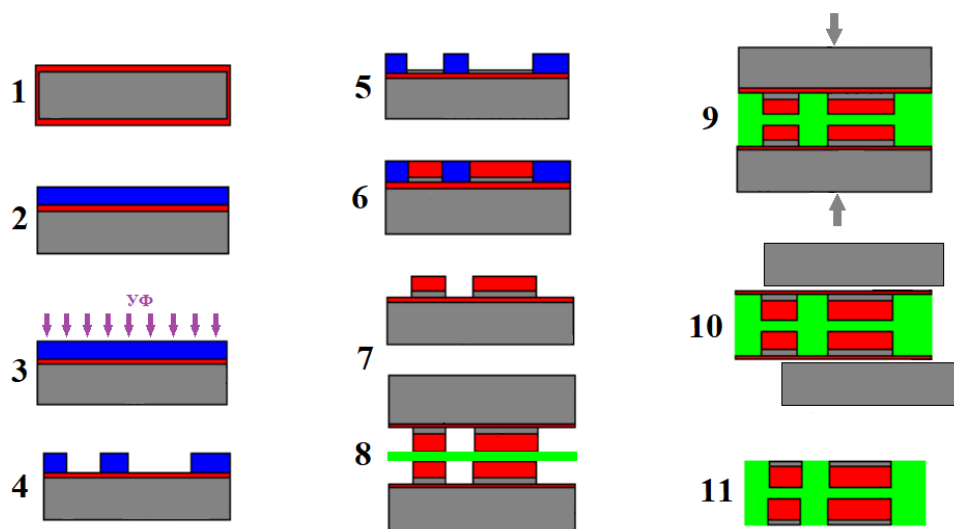


Рисунок 1.5 – Схема аддитивной технологии получения ТПР «ПАФОС» [17, 22]:

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) и меди (30–50 мкм) в окна рельефа СПФ
6. 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»
11. Стравливание медных шин, если не нужны переходы между слоями

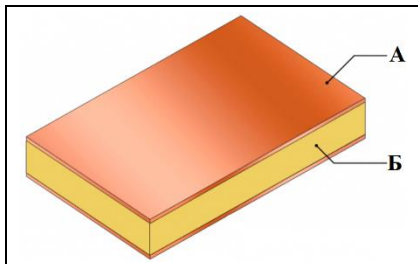
1.2.3. Схема технологического процесса изготовления печатных плат (субтрактивный метод)

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 [16]. На рисунке 1.6 представлена схема технологического процесса создания ПП без установки электронных компонентов, которая показывает, что практически на всех этапах производства печатных плат осуществляется химическая или гальванохимическая обработка поверхностей специальными композициями с целью очистки поверхности, модифицирования поверхности с целью придания ей специальных свойств, а также формирования на ней химических или электрохимических покрытий [5].

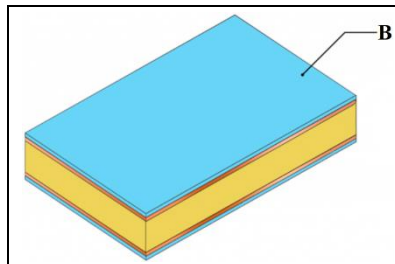
1.2.3.1. Сверление сквозных отверстий и подготовка стенок отверстий к металлизации

В процессе производства ПП в заготовке фольгированного диэлектрика высверливают отверстия для соединения электрических цепей между несколькими слоями платы (рисунок 1.7). После сверления отверстия металлизуются. Практика показывает, что большая часть браков при производстве ПП вызвана некачественным проведением стадий металлизации отверстий и, как следствие, некачественными внутренними соединениями. Качество металлического слоя в отверстиях во многом зависит от операций сверления, которые могут привести к увеличению дефектов микрорельефа поверхности стенок отверстий [23].

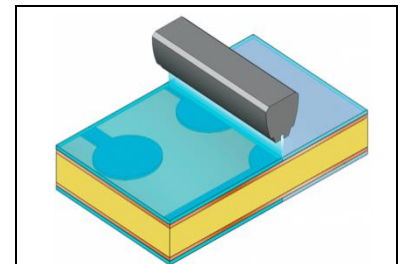
Для получения отверстий под металлизацию возможно использование нескольких способов сверления: *механическое* (на сверлильных станках с компьютерным управлением), *химическое* (вытравливание в слоях МПП глухих отверстий в горячих концентрированных щелочных растворах) и *лазерное* [7, 23, 24].



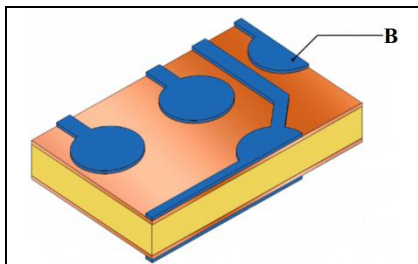
1. Раскрой базового материала



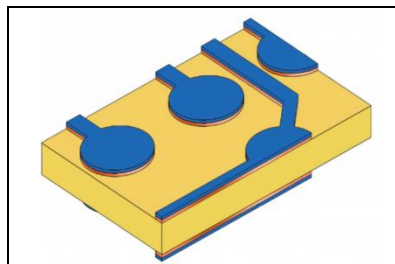
2. Подготовка к нанесению фоторезиста.
Нанесение фоторезиста.
Внутренние слои



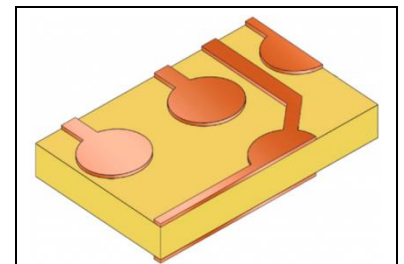
3. Прямое экспонирование фоторезиста



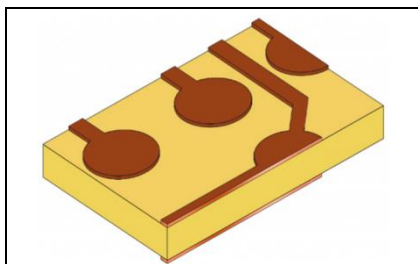
4. Проявление фоторезиста вне ТПР. Внутренние слои



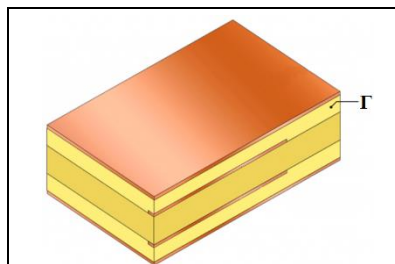
5. Кислотное травление меди с участков вне ТПР.
Внутренние слои



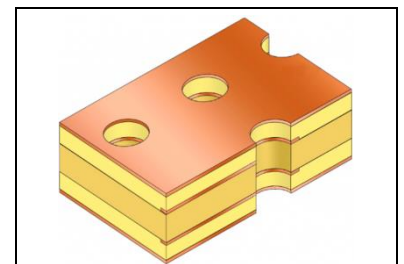
6. Удаление фоторезиста с ТПР



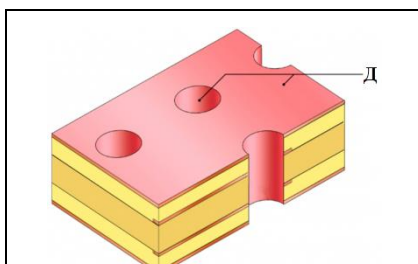
7. Подготовка внутренних слоев к прессованию.
Оксидирование



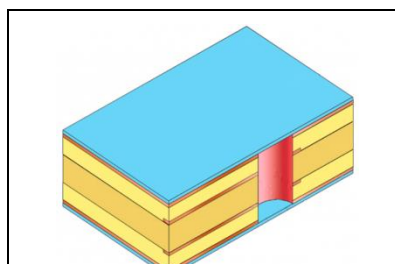
8. Сборка пакета МПП.
Прессование



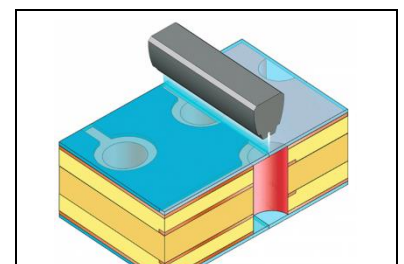
9. Сверление сквозных отверстий



10. Механическая и химическая очистка отверстий. Химическое и предварительное гальваническое осаждение меди



11. Подготовка внешних слоев МПП к нанесению фоторезиста.
Нанесение фоторезиста



12. Прямое экспонирование фоторезиста

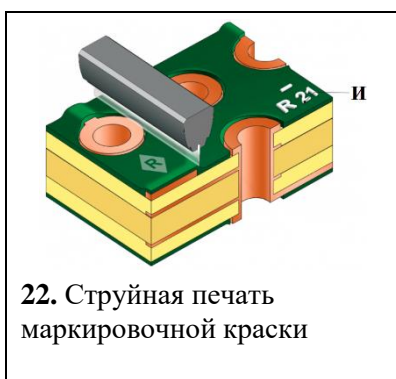
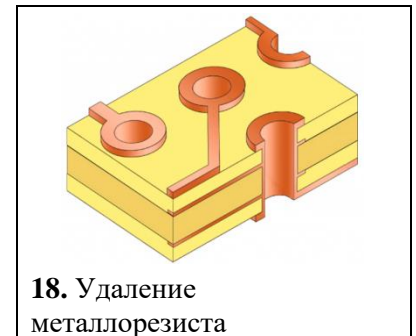
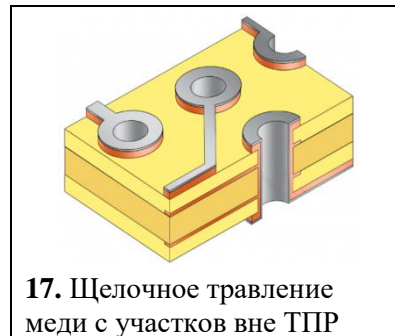
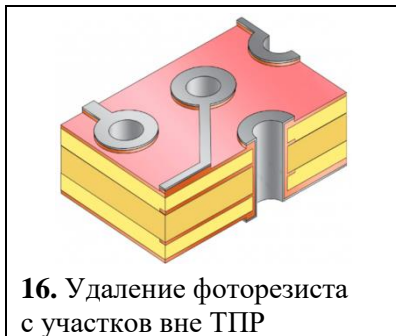
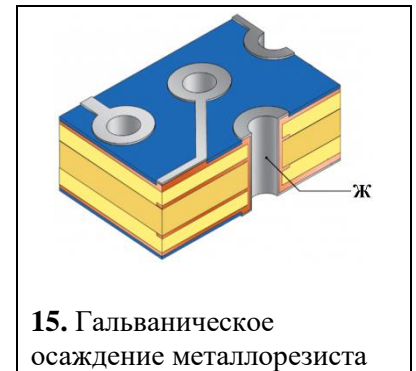
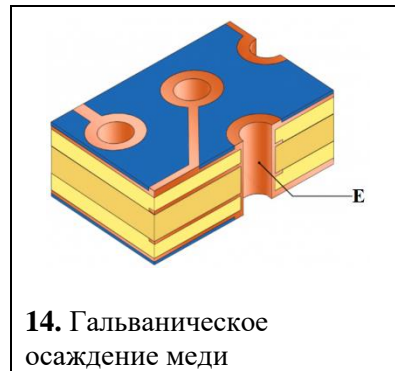
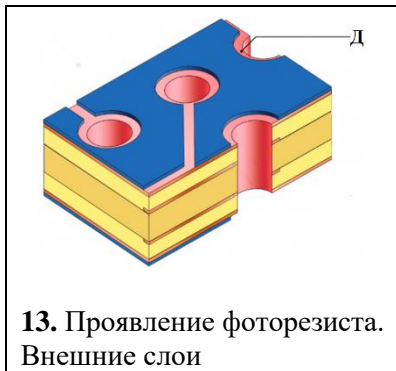


Рисунок 1.6 – Типовая схема процесса изготовления печатных плат, применяемая на российских предприятиях: А – медная фольга; Б – диэлектрическое основание (стеклотекстолит); В – фоторезист; Г – препрег; Д – гальваническая затыжка (медь); Е – осажденная медь; Ж – металлорезист; З – защитная паяльная маска; и – маркировочная краска; К – ПОС (припой оловянно-свинцовый); Л – иммерсионное олово [21]

¹ Hot Air Solder Leveling – нанесение припоя путем окунания заготовки в расплавленный припой с последующим выравниванием горячим воздухом.

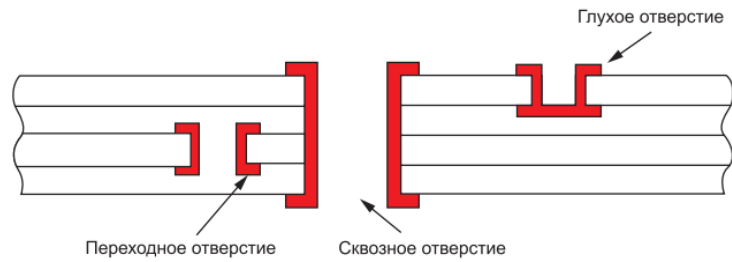


Рисунок 1.7 – Виды отверстий в многослойной структуре МПП [4]

Очистка отверстий МПП после сверления

А. Механическая обработка

В процессе сверления отверстий ПП на внешних медных слоях пакета остаются заусенцы (рисунок 1.8, А). Заусенцы следует удалить перед дальнейшей обработкой, чтобы избежать нарастания гальванической меди, проблем с разрывом СПФ, повреждения трафаретной сетки и др. Заусенцы обычно удаляются влажной шлифовкой с использованием полимерной щетки с абразивными наконечниками.

Помимо удаления заусенцев и острых краев в задачи предварительной подготовки отверстий после сверления к металлизации входит очистка от жировых и иных загрязнений, повышение шероховатости поверхности для увеличения ее площади и увеличения адгезии последующих металлических слоев [25].

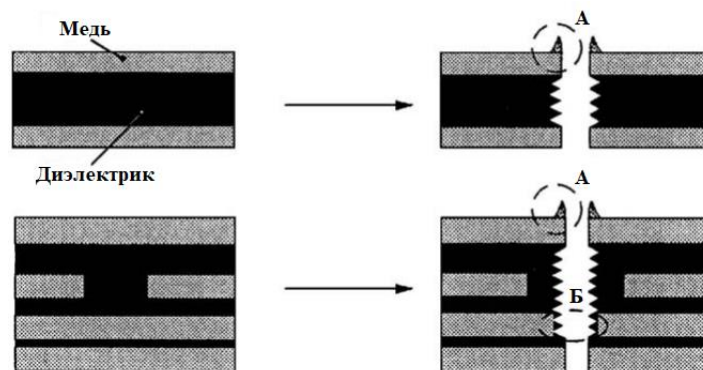


Рисунок 1.8 – Дефекты поверхности после сверления: А – образование заусенцев; Б – наволакивание смолы (smear) [25]

Б. Химическая обработка

Температура стеклования (T_g) связующего определяется как температура, при которой полностью отвержденная смола начинает размягчаться. Значение T_g для заготовок фольгированного диэлектрика FR-4, широко используемого для

производства ПП, находится в интервале 130–140°C [26]. Для высверливания отверстий в заготовке диэлектрика ПП используются сверлильные станки с высокой скоростью вращения. Во время операции сверления происходит размягчение эпоксидной смолы в результате разогрева зоны сверления до температуры выше 250°C [27]. Разогрев происходит из-за больших затруднений выхода стружки вдоль канавок сверла. Т.о., происходит наволакивание на поверхность стенок отверстий т.н. *смира* (от англ. smear) – высверливаемого материала, представляющего собой смесь компонентов диэлектрика (эпоксидной смолы и стекловолокна) и металлической меди. Кроме того, в процессе сверления смола сильно размягчается, и происходит ее карбонизация, вследствие чего она становится устойчивой к воздействию окислителей растворов травления.

Поскольку остатки продуктов сверления на поверхности отверстий негативно сказываются на адгезии и равномерности осаждаемого в отверстиях слоя химической и затем гальванической меди, требуется весьма тщательная очистка отверстий от наволакиваемых загрязнений.

Известными методами очистки стенок отверстий от наволакиваемых в процессе сверления загрязнений являются серноокислая, хромовокислая, перманганатная и плазмохимическая очистка [25].

Перманганатная – наиболее перспективная очистка поверхности отверстий перед металлизацией, имеющая ряд преимуществ: эффективнее серноокислой, не содержит токсичных соединений хрома (VI) по сравнению с хромовокислой, не требует дополнительного оборудования, как плазмохимическая. Данная технология позволяет не только удалить *смир* с поверхности отверстий, но и сформировать на ней шероховатость, способствующую адсорбции палладиевого катализатора на стадии активации процесса химической металлизации отверстий [28]. Кроме того, поверхность стенок отверстий после перманганатной очистки отличается относительно высокой гидрофильностью. Все составы для процесса очистки разработаны с учетом задачи предотвращения сильного вытравливания смолы с оголением стекловолокна, поэтому не возникает дефекта – металлизации вдоль нитей стекловолокон [29, 30].

1.3. Металлизация отверстий печатных плат

1.3.1. Химическое меднение отверстий

Создание надежного электрического соединения между слоями ПП и токопроводящим рисунком на поверхности диэлектрика является ответственной частью процесса изготовления ПП, который включает в себя стадию химической металлизации [17].

От качества химических медных покрытий во многом зависит качество последующих металлических слоёв и, в конечном итоге, технический уровень и надёжность производимых ПП. Классическая последовательность стадий создания химического медного покрытия, чаще всего используемая на российских предприятиях, представлена на рисунке 1.9.

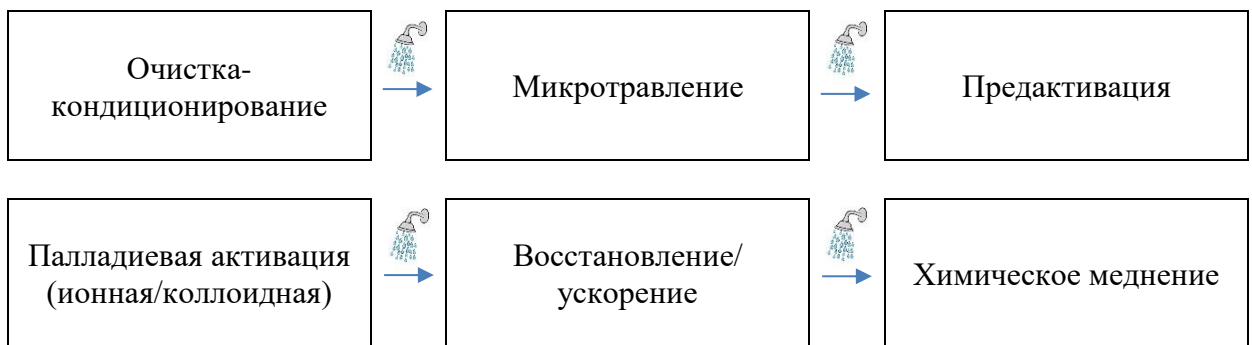


Рисунок 1.9 – Технологическая схема химической металлизации отверстий МПП

1.3.2. Гальваническое меднение отверстий

Нанесение гальванического медного покрытия на современных производствах чаще всего осуществляется в 2 этапа:

1) «Затяжка» – предварительное гальваническое осаждение тонкого слоя меди толщиной 5–7 мкм поверх химической меди (рисунок 1.10а, б) [14];

2) «Доращивание» – основное меднение для получения надежного токопроводящего слоя меди толщиной до 25–35 мкм в переходных отверстиях (рисунок 1.10в) [17].

Медное покрытие толщиной 25–30 мкм обеспечивает необходимую

прочность при термодинамических нагрузках, которые возникают при последующих пайках [31].

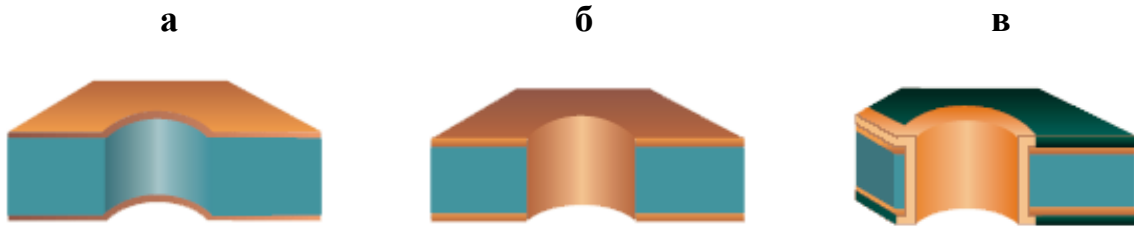


Рисунок 1.10 – Этапы создания токопроводящего слоя в сквозных отверстиях ПП: а) печатная плата с просверленным отверстием; б) химическое и предварительное гальваническое осаждение тонкого слоя меди; в) основное гальваническое меднение [19]

Основные причины, по которым гальваническое меднение производят в два этапа:

- 1) экономия цветного металла за счет существенного сокращения количества стравливаемой меди на стадии проявления ТПР на внешних слоях ПП;
- 2) слой более коррозионностойкого гальванического покрытия, сформированный на этапе «затяжки» поверх тонкого слоя химической меди позволяет увеличивать допустимые межоперационные промежутки;
- 3) защита химической меди от проникновения фоторезиста в её поры [32, 33].

Для процессов гальванической «затяжки» и «доращивания» используют одинаковые по составу электролиты.

1.3.3. Электролиты меднения

Гальваническое медное покрытие является результатом восстановления ионов металла электрическим током из электролита, содержащим ионы этого металла (рисунок 1.11). На катоде, т.е. на формируемом ТПР печатной платы, протекает реакция $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$.

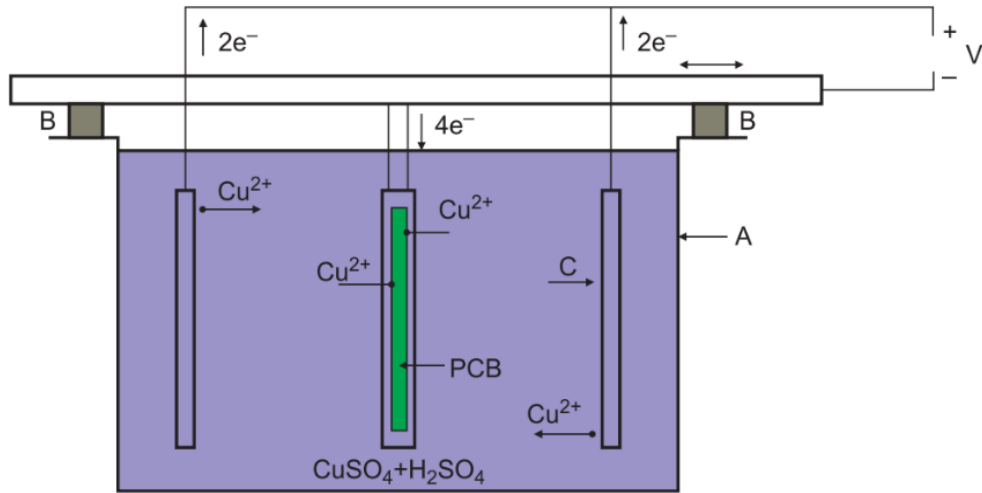


Рисунок 1.11 – Схема процесса гальванического меднения: А – гальваническая ванна; В – опоры покачивающейся катодной штанги; С – растворимый анод; РСВ – печатная плата; V – источник питания [4]

Как известно, неравномерность толщины медного покрытия при электролизе обусловлена, главным образом, неравномерностью распределения плотности тока по покрываемой поверхности из-за геометрических факторов – т.н. первичное распределение тока (рисунок 1.12). Наибольшая концентрация силовых линий электрического поля имеет место на краях отверстия, где в дальнейшем, в соответствии с законами электролиза, будет формироваться бóльшая толщина меди, чем в центре, – т.н. «краевой эффект» [8, 34].

Способность электролита улучшать первичное распределение тока по поверхности детали или, другими словами, способность электролита формировать равномерные по толщине покрытия на сложнопрофилированных изделиях называется *рассеивающей способностью электролита* (РС). РС выражается в процентах и показывает, на сколько процентов действительное (реальное) распределение отличается от первичного [34–37].

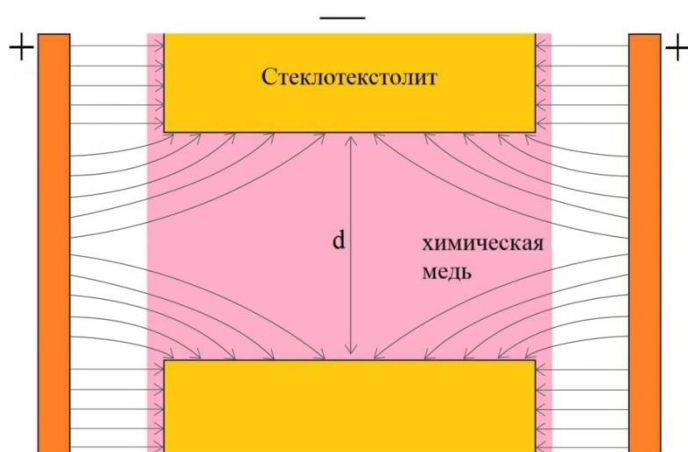


Рисунок 1.12 – Распределение тока в сквозном отверстии ПП: d – диаметр отверстия

Факторы, влияющие на рассеивающую способность электролита, подразделяют на: 1) геометрические (форма и размер электродов, расположение электродов друг относительно друга и относительно стенок электролизера); 2) электрохимические (поляризуемость (dE/di), электропроводность раствора, зависимость выхода по току от плотности тока). От электрохимических факторов зависит т.н. вторичное распределение тока по поверхности катода. Чем больше поляризуемость процесса и электропроводность раствора, тем лучше РС и равномернее распределение тока по поверхности катода [17].

Улучшить равномерность гальванического покрытия можно путем:

- 1) увеличения расстояния между катодом и анодом;
- 2) повышения РС электролита введением добавок, например, ПАВ;
- 3) применением реверсирования тока;
- 4) применением ультразвуковых колебаний, механического перемешивания, барботирования сжатым воздухом электролитов, струйного нагнетания электролита в отверстия, возвратно-поступательное перемещения подвесок с заготовками печатной платы;
- 5) применения экранов, закрывающие периферийные участки заготовки ПП [17, 33].

Основными требованиями, предъявляемыми к электролитам меднения ПП, являются:

- высокая рассеивающая способность по току и металлу;
- высокая скорость электроосаждения;
- минимальное воздействие на фоторезисты;
- высокая пластичность осаждающихся в нем покрытий [2, 38, 39].

По приведенным значениям РС некоторых электролитов меднения, представленных в таблице 1.1, видно, что наибольшими значениями РС характеризуются, как и следовало ожидать, цианидные и пирофосфатные электролиты [40]. В этих электролитах возможно достичь отношения толщины покрытия на поверхности к толщине покрытия в отверстиях платы, равного $\sim 1:1$. В цианидных электролитах осаждаются мелкокристаллические, полублестящие,

равномерно распределенные даже в отсутствие добавок покрытия. Однако из-за высокой токсичности цианидов (СДЯВ) и больших расходов на охрану труда и технику безопасности в настоящее время цианидные электролиты уступили лидерство сернокислым электролитам, которые при соблюдении определенных условий позволяют получать качественные покрытия при высоких плотностях тока [41].

Таблица 1.1 – Значения РС¹ некоторых электролитов меднения

Электролит	РС, %
Цианидный	64
Пирофосфатный	62
Сернокислый	24
Борфтористоводородный	17
Кремнефтористоводородный	8

¹ Метод определения РС авторами не указывается

Применение пирофосфатного электролита в производстве ПП ограничено из-за включения фосфора в осадок, что приводит к повышению твердости и внутренних напряжений получаемого покрытия [42]. Использование этого электролита на операции металлизации стенок отверстий может привести к растрескиванию металлического слоя в отверстиях при пайке жидким припоем [43].

Кроме того, применение щелочных электролитов для меднения отверстий ПП нежелательно из-за негативного воздействия на фоторезисты, которые в них подрастворяются.

Кислые электролиты меднения, в отличие от щелочных, обладают невысокой рассеивающей способностью.

Борфтористоводородные электролиты характеризуются стабильностью, плотной мелкокристаллической структурой осадка при высоких значениях плотности тока. Покрытия имеют более низкую, по сравнению с сернокислыми и цианидными электролитами, эластичность и прочность [17].

Сульфатный электролит является наиболее простым, стабильным при старении и в процессе эксплуатации электролитом и позволяет получать мелкозернистые и эластичные покрытия. В числе недостатков сернокислого электролита меднения – невысокая рассеивающая способность, а, следовательно,

сложность получения равномерного покрытия из-за геометрии ПП, а также относительно низкая производительность [2, 17, 44].

В сернокислых электролитах, содержащих ионы Cu^{2+} , вводимые в электролит в виде $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, и H_2SO_4 , получают осадки, имеющие крупнозернистую структуру. Связано это с тем, что поляризация в кислых электролитах невелика и для ее увеличения в электролит вводят специальные добавки. Адсорбция их на катоде приводит к перераспределению активных центров осаждения и к снижению размеров зерна (рисунок 1.13) [33, 39].

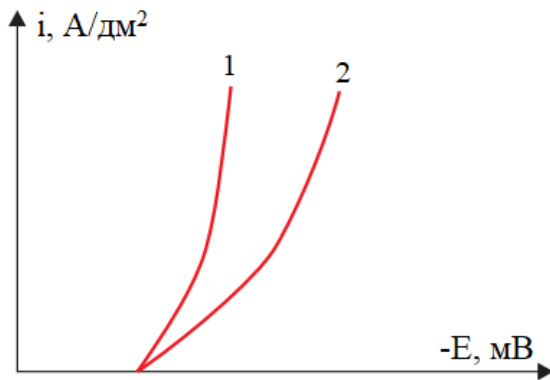


Рисунок 1.13 – Поляризационные кривые восстановления меди: 1 – сернокислый электролит ($\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{SO}_4$); 2 – сернокислый электролит с блескообразующей добавкой [39]

Равномерность по толщине покрытия, получаемого в сернокислом электролите, невелика вследствие низкой поляризуемости процесса [33].

В таблице 1.2 приведены составы отечественных стандартных (ГОСТ 23770-79) электролитов меднения отверстий МПП.

Электролит 1 позволяет получать эластичные матовые покрытия с мелкозернистой структурой. Применяется для металлизации ПП с аспектным отношением $\leq 2,5$. Процесс проводят при плотности тока в интервале $1\text{--}2 \text{ А/дм}^2$.

Электролит 2 позволяет получить гладкие блестящие эластичные покрытия и применяется для металлизации ПП с аспектным отношением $> 2,5$. Процесс проводят при плотности тока $3\div 5 \text{ А/дм}^2$ [7, 8, 33].

Для электролита № 3 характерно отношение концентрации серной кислоты к концентрации ионов меди II равное 10:1. Такое соотношение компонентов позволяет достичь наиболее высокой рассеивающей способности сернокислого электролита меднения [7, 17]. Однако чрезмерное снижение концентрации меди может привести к снижению рабочих плотностей тока, то есть, к уменьшению

производительности процесса, что не всегда приемлемо [39]. Подобного типа электролиты являются весьма перспективными в производстве печатных плат для поверхностного монтажа, у которых диаметр переходных отверстий уменьшен до 0,20–0,15 мм. Режимы меднения для таких плат предусматривают «продавливание» электролитов через отверстия под давлением и воздействие высокочастотных вибраций [7, 17, 33].

Таблица 1.2 – Состав и технологические параметры электролитов меднения отверстий МПП (ГОСТ 23770-79)

Компонент, г/л	Электролит № 1	Электролит № 2	Электролит № 3
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	220–230	200–230	60–80
H_2SO_4	50–60	50–60	150–160
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, мл/л	10	–	–
NaCl	–	0,03–0,05	0,03–0,05
Блескообразующая добавка	–	0,3	0,2–0,3
Продукт ОС-20	–	0,4–0,6	0,4–0,6
Параметр	Значение		
Температура электролита, °С	18–20	18–20	18–20
Катодная плотность тока, А/дм ²	1–2	1–2	1–2
Характеристики осаждаемого покрытия	Эластичные, с мелкозернистой структурой	Гладкие, блестящие и эластичные	Гладкие, блестящие
Аспектное соотношение	≤ 2,5	≥ 2,5	10:1

В качестве блескообразующих добавок используются такие отечественные добавки как БСД и БСД-2 при диапазоне концентраций остальных компонентов: 60–220 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 60–200 г/л H_2SO_4 (конц.), 40–80 мг/л NaCl [39].

Отраслевой стандарт ОСТ 107.460092.028-96 [14] предлагает для гальванической затяжки и основного меднения серноокислый и борфтористоводородный электролиты (таблица 1.3).

Однако данный стандарт актуален для печатных плат до 5 класса точности. Класс точности ПП определяется размерами конструктивных элементов проводящего рисунка ПП (таблица 1.4). На сегодняшний день согласно ГОСТ Р 53429-2009 [31] российские предприятия производят производят ПП семи классов точности.

Таблица 1.3 – Состав и технологические параметры электролитов отверстий МПП (ОСТ 107.460092.028-96)

Компонент, г/л	Затяжка (5–7 мкм)		Основное меднение (не менее 25 мкм)	
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
CuSO ₄	100–120		200–230	
H ₂ SO ₄	160–180		60–80	
NaCl	0,02–0,04		0,03–0,06	
Добавка ЛТИ ¹ или БЭСМ	0,08–0,10 ²		0,1–0,2	
Продукт ОС-20 марки «Б»	4,0–5,0		0,6–0,8	
Медь борфтористая		60–70		230–250
Кислота борфтористоводородная		150–160		5–15
Кислота борная		15–20		15–40
<i>Параметр</i>	<i>Значение</i>			
Температура электролита, °С	18–30			
Катодная плотность тока, А/дм ²	2–4		3–4	
Скорость осаждения меди	1 мкм/1,6 мин (<i>i</i> _к 3 А/дм ²)			
Аноды	Медные АМФ	Медные М1	Медные АМФ	Медные М1

¹Добавка ЛТИ – в качестве первичного блескообразователя применяется ароматический дисульфид, а в качестве вторичных смачивающих агентов – ОС-20 и органические красители (метиленовый голубой и нигрозин водорастворимый) [45].

²Допускается использовать электролит без добавок ЛТИ, БЭСМ и ОС-20 с добавкой спирта этилового в количестве от 20 до 30 г/л и концентрацией серной кислоты от 100 до 120 г/л.

Для меднения сквозных отверстий МПП с более высоким аспектным соотношением российские производители вынуждены использовать импортные электролиты, поскольку отечественные в этом случае не удовлетворяют требованиям по равномерности покрытий в отверстиях, ресурсу и стабильности растворов.

Таблица 1.4 – Значения минимальных размеров конструктивных элементов проводящего рисунка ПП в зависимости от класса точности (ГОСТ Р 53429-2009)

Параметр	Класс точности						
	1	2	3	4	5	6	7
	Наименьшие номинальные значения размеров, мм						
Ширина проводника	0,75	0,45	0,25	0,15	0,10	0,075	0,050
Расстояние между проводниками	0,75	0,45	0,25	0,15	0,10	0,075	0,050
Гарантийный поясок контактной площадки	0,30	0,20	0,10	0,05	0,025	0,020	0,015

В связи с этим разработка отечественной рецептуры серноокислых электролитов меднения, не уступающих по своим характеристикам лучшим зарубежным электролитам, является актуальной научно-технической задачей.

Важнейшей характеристикой электролитов меднения, используемых в производстве печатных плат, является его рассеивающая способность, т.к. только при высокой рассеивающей способности электролита можно получать медные покрытия равномерные по толщине на поверхности и в отверстиях ПП [46].

Среди основных зарубежных производителей композиций для химической и электрохимической обработки поверхности в производстве ПП на российском рынке до последнего времени широко использовались технологии компаний Atotech Deutschland GmbH (Германия), «J-Kem Scientific Inc» (США), «The Dow Chemical Company (бывш. Shipley)» (Великобритания) (таблица 1.5). Следует отметить, что импортные технологии базируются, в основном, на серноокислых электролитах.

В макроэкономической ситуации, сложившейся в связи с санкционной политикой ряда стран, использование продуктов западных производителей стало невозможным. Временным решением проблемы стала организация поставок азиатских производителей (например, «ZTW technologies», Китай), но и в этом случае следует учитывать недостатки использования импортных продуктов – высокая цена, необходимость большого складского резерва из-за длинного логистического плеча в схеме их поставки, а также сохраняющиеся санкционные риски.

Таблица 1.5 – Зарубежные электролиты меднения печатных плат

Коммерческое название электролита	Состав электролита	Рабочие параметры	Назначение
1	2	3	4
Atotech			
Cupracid TP [47]	Cu^{2+} 15 г/л H_2SO_4 (конц) 225 г/л Ионы Cl^- 70 мг/л Cupracid TP Leveller 20 мл/л Cupracid Brightener 2 мл/л Cupracid Starter 2 мл/л	i_k 1,4–3,5 А/дм ² i_a 0,5–2,0 А/дм ² t 20–26°С	Один из наиболее «ранних» электролитов линейки. Применим для «простых плат» с небольшим аспектным соотношением (до 10:1). Рассчитан на работу при средней плотности тока.

Окончание табл. 1.5

1	2	3	4
Cupracid TP1 [48]	Cu ²⁺ 15 г/л H ₂ SO ₄ (конц) 225 г/л Ионы Cl ⁻ 70 мг/л Cupracid TP Leveller 20 мл/л Cupracid TP1 Leveller для корректировки Cupracid Brightener 2 мл/л Cupracid LCD Correction 10 мл/л Cupracid Starter 2 мл/л	i_k 0,7–3,5 А/дм ² i_a 0,5–2,0 А/дм ² t 20–26°С	Разработан специально для работы при средней и низкой плотности тока. Позволяет обрабатывать заготовки с более высоким аспектным соотношением 15:1.
Cupracid TP3 [49]	Cu ²⁺ 25 г/л H ₂ SO ₄ (конц) 225 г/л Ионы Cl ⁻ 65 мг/л Cupracid TP3 Suppressor 5 мл/л Cupracid TP3 Brightener 1,5 мл/л Cupracid TP3 Correction 3,5 мл/л Cupracid Starter 2 мл/л	i_k 1,3–3,5 А/дм ² i_a 0,5–2,0 А/дм ² t 20–26°С	Разработан специально для работы при средней и высокой плотности тока. Позволяет быстрее обрабатывать ПП с более высоким аспектным соотношением за счет более высокой рабочей плотности тока.
Cupracid TLC [50]	Cu ²⁺ 14 г/л H ₂ SO ₄ (конц) 240 г/л Ионы Cl ⁻ 70 мг/л Cupracid TLC Leveller 20 мл/л Cupracid Brightener 0,5 мл/л Cupracid LCD Correction 20 мл/л Cupracid Starter 2 мл/л	i_k 0,5–1,7 А/дм ² i_a 0,5–2,0 А/дм ² t 20–26°С	Разработан специально для работы при низкой плотности тока для плат с высоким аспектным соотношением. При изменении состава минеральной части электролита подходит для прокрытия глухих отверстий.
InPro A300 [51]	Cu ²⁺ 52 г/л H ₂ SO ₄ (конц) 110 г/л Ионы Cl ⁻ 40 мг/л InPro A300 Leveller 20 мл/л InPro A300 Brightener 1,5 мл/л InPro Correction Plus 15 мл/л	i_k 0,5–3,0 А/дм ² i_a 0,5–4,0 А/дм ² t 20–26°С	Предназначен для электрохимического заполнения медью глухих отверстий.
J-КЕМ			
J-PLATE CU 90 [52]	–	–	Разработан специально для изготовления сложных современных ПП. Работает при низких плотностях тока, позволяя получить компактное, пластичное покрытие в глухих и микроотверстиях при высоком значении аспектного соотношения (более чем 1:10)

1	2	3	4
J-PLATE CU 400 [52]	Cu^{2+} 22,5 г/л H_2SO_4 (конц) 200 г/л Ионы Cl^- 76 мг/л J-PLATE CU 400 6 м/л	i_k 0,1–8,0 А/дм ² (опт. 2,0–3,0 А/дм ²) t 20–30°C	Высокоскоростной процесс осаждения блестящего медного покрытия в сквозных отверстиях ПП. Осадок очень ровный и гладкий как при высоких так и при низких плотностях тока.
J-PLATE PPR Cu 8002 [52]	–	–	Для меднения особо сложных ПП с использованием импульсного токового режима.
J-PLATE Cu 921 BVF [52]	–	–	Для заполнения глухих микроотверстий.
ZTW technologies			
Copper Plating Additive CB- 203 (аналог Supracid TP) [53]	Cu^{2+} 17,5 г/л H_2SO_4 (конц) 200 г/л Ионы Cl^- 60 мг/л CB-203A (выравниватель + блескообразователь) 4 мл/л CB-203A (ингибитор) 12 мл/л	i_k 1,3–3,0 А/дм ² t 20–26°C	Для металлизации сквозных отверстий ПП с аспектным соотношением 10:1.
Blind Via Copper Plating Additive CVP- 99 (аналог Supracid TLC) [54]	Cu^{2+} 22,5 г/л H_2SO_4 (конц) 200 г/л Ионы Cl^- 70 мг/л CVP-99B (блескообразователь) 2 мл/л CVP-99C (ингибитор) 10 мл/л CVP-99L (выравниватель) 10 мл/л	i_k 1,0–3,0 А/дм ² t 20–26°C	Для ПП с микро-глухими и сквозными отверстиями, характеризуется отличной равномерностью покрытия.
Blind Via Filling Additive CVF-200 (аналог InPro A300) [55]	Cu^{2+} 62,5 г/л H_2SO_4 (конц) 40 г/л Ионы Cl^- 45 мг/л CVF-200B (блескообразователь) 1 мл/л CVF-200C (ингибитор) 15 мл/л CVF-200A (выравниватель) 22 мл/л CVF-200D (стартер) 3,3 мл/л	i_k 1,0–3,0 А/дм ² t 20–26°C	Для заполнения глухих отверстий.

1.3.3.1. Влияние неорганических компонентов сернокислого электролита на процесс электроосаждения меди

Для получения равномерного медного покрытия в отверстиях и на поверхности ПП используют сернокислые электролиты с добавлением

одновременно нескольких типов добавок, которые в литературе с учетом их назначения условно подразделяют на *ингибирующую*, *выравнивающую* и *ускоряющую* (*блескообразующую*) [31, 40, 56–73]. Базовый раствор содержит ионы меди, серную кислоту, и, в ряде случаев, хлор-ионы и ионы Fe^{2+} .

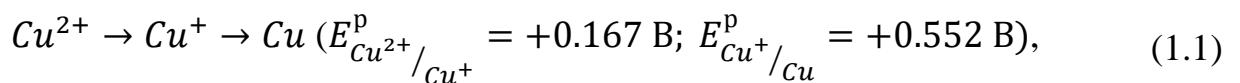
В таблице 1.6 приведены концентрации двух основных компонентов, рекомендуемые для различных целей.

Таблица 1.6 – Составы электролитов меднения для различных применений [70, 74]

Электролит	Состав электролита, г/л	Назначение
«Обращенный» электролит	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 180–250 H_2SO_4 60–40	Декоративные покрытия и др.
Электролит с высокой электропроводностью	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 60–100 H_2SO_4 200–250	Металлизация сквозных отверстий ПП
Электролит для заполнения глухих отверстий	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 150–230 H_2SO_4 15–50	Заполнение глухих отверстий монтажных ПП
Электролит для покрытий наноструктур	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 60–100 H_2SO_4 10–200	Заполнение микроотверстий интегральных схем крупномасштабной интеграции

Сульфат меди является источником ионов металла в электролите. Низкое содержание меди приведет к подгару осадка в областях высоких плотностей тока, высокое – к образованию шероховатости и снижению отношения толщины меди на стенках отверстия к толщине на поверхности платы [75].

Электродные процессы заключаются в разряде Cu^{2+} на катоде и ионизации меди на аноде. Разряд Cu^{2+} протекает в две стадии по схеме:



причем замедленной стадией в катодном процессе является присоединение первого электрона: $Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^+$ [45, 76–78].

Серная кислота увеличивает электропроводность электролита, позволяя применять более высокое значение силы тока при низких напряжениях. Однако избыток серной кислоты снижает скорость металлизации, тогда как низкое содержание кислоты ухудшает рассеивающую способность [75].

В присутствии металлической меди наряду с ионами Cu^{2+} в электролите в незначительном количестве могут присутствовать ионы Cu^+ вследствие реакции

диспропорционирования (1.2):



С повышением температуры и уменьшением кислотности равновесие сдвигается в сторону образования Cu^+ . При концентрации в растворе Cu^+ большей, чем равновесная, может выделяться металлическая медь в виде мелкого порошка. При недостаточной кислотности раствора соль одновалентной меди легко подвергается гидролизу с образованием оксида одновалентной меди (1.3):



В результате электролит загрязняется взвешенными частицами порошкообразной меди или Cu_2O , которые включаются в состав покрытия, качество меди ухудшается – она получается темной, рыхлой, шероховатой. В присутствии достаточного количества кислоты Cu_2SO_4 окисляется кислородом воздуха с образованием $CuSO_4$ (1.4):



и таким образом исключается одна из причин шероховатости осадков меди [44, 45].

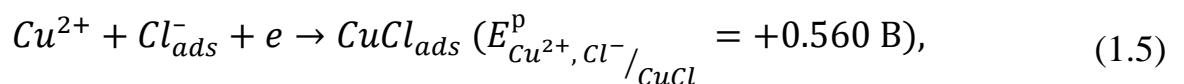
Известно, что соотношение в электролите кислоты и соли меди существенно влияет на рассеивающую способность электролита. Чем оптимальнее будет соотношение $Cu^{2+} : H_2SO_4$, тем более равномерным будет распределение металла по печатной плате. Однако чрезмерное снижение концентрации меди может привести к снижению рабочих плотностей тока [33, 39]. Для плат с аспектным соотношением 10:1 рекомендуется использовать сернокислые электролиты с соотношением $Cu^{2+}:H_2SO_4 = 10:1$. Режимы меднения для таких электролитов предусматривает «продавливание» электролита через отверстие под давлением и воздействием высокочастотных вибраций [7]. Такого типа электролиты могут применяться для меднения отверстий МПП с числом слоев до 18–20 [45].

Содержание ионов хлора Cl^- следует поддерживать на уровне 40–80 мг/л. При меньшем, ниже 30 мг/л, содержании ионов хлора в растворе медное покрытие получается неравномерным по толщине, тусклым, бороздчатым, так как нарушается работа органических добавок. Это приводит к ухудшению

пластичности покрытия. При большем, более 120 мг/л, содержании ионов хлора происходит пассивация медных анодов за счет осаждения CuCl на поверхности, осаждается крупнозернистое и тусклое покрытие [70, 75, 79, 80].

Авторы [81] считают, добавление к раствору незначительного количества ионов хлора или брома ($3 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л) приводит к резкому увеличению наклона поляризационной кривой от $RT/2F$ к $2RT/F$. Такой наклон соответствует замедленности присоединения первого электрона. Реагирующей частицей при этом становится хлор-комплекс меди, адсорбированный на поверхности электрода, который весьма быстро регенерируется в процессе электролиза. По мнению авторов, такое резкое изменение механизма электроосаждения при столь малых количествах добавляемых анионов можно объяснить только их адсорбцией на поверхности меди. Адсорбция ионов Cl^- и Br^- резко отражается и на зависимости перенапряжения меди от кислотности раствора. Если в растворе сульфата и перхлората меди величина перенапряжения существенно меняется от кислотности раствора, то в присутствии Cl^- и Br^- изменение рН на величине перенапряжения практически не отражается. Таким образом, присутствующие в электролите в микроколичествах галогениды, которые в целом не могут повлиять на состав и свойства раствора, адсорбируясь на поверхности катода, коренным образом влияют на процесс электроосаждения меди.

В последние годы исследователи пришли к выводу, что хлор-ион оказывает каталитическое действие на осаждение меди, а также определенное влияние на структуру, ориентацию и динамику образования покрытия. Авторы [77, 82] пришли к выводу, что присутствие Cl^- ускоряет восстановление меди за счет образования на поверхности электрода монослоя CuCl по реакции (1.5):



который затем восстанавливается до металлической меди



Этот механизм протекает параллельно с двухстадийным восстановлением Cu^{2+} (реакция 1.1) и приводит к ускорению общего процесса восстановления.

В работах [70, 77, 83] также утверждается, что ионы хлора специфически адсорбируются на меди, ускоряют реакцию осаждения и растворения меди по механизму электронного моста. То есть ионы Cu^{2+} координируются с ионами Cl^- , адсорбированными на поверхности меди, а затем восстанавливаются до ионов Cu^+ с большей скоростью, чем ионы без координации с Cl^- .

Большинство исследований, касающихся влияния Cl^- на осаждение меди, были сосредоточены на влиянии очень малых концентраций Cl^- (1–10 ммоль/л) [83]. Наряду с этим, авторы [77] считают, что высокие концентрации Cl^- (выше 100 ммоль/л) вызывают снижение концентрации свободных ионов двухвалентной меди в растворе. Это приводит к катодной поляризации процесса осаждения и переходу тафелевского наклона от 120–140 до 78 мВ/дек.

В работе [74] авторы предполагают, что для увеличения адсорбции молекул добавок на медной поверхности в электролит вводят NaCl или HCl . Механизм влияния Cl^- на адсорбцию добавок авторами не приводится.

1.3.3.2. Функциональные добавки в электролит меднения печатных плат и предполагаемый механизм их действия

Современные импортные технологии меднения отверстий МПП базируются на применении сернокислого электролита с функциональными добавками, которые в литературе и на практике классифицируют с учетом их назначения, как «ингибитор», «выравниватель», «ускоритель» [31, 40, 56–73].

Авторы [84–86] на примере процесса электроосаждения меди в глухих отверстиях, делают предположения о механизме действия добавок (рисунок 1.14). По их мнению, добавка типа «ингибитор» адсорбируется только на поверхности ПП, причины такой избирательности авторы не объясняют. Т.о., ингибитор подавляет скорость осаждения меди вне отверстия. Добавка типа «ускоритель» адсорбируется на дне глухого отверстия, увеличивая скорость осаждения меди в отверстии. Благодаря положительно заряженному азоту в составе добавки типа «выравниватель», она преимущественно адсорбируется на выступающих частях

катода – на входе в отверстие ПП, где концентрируются силовые линии электрического поля.

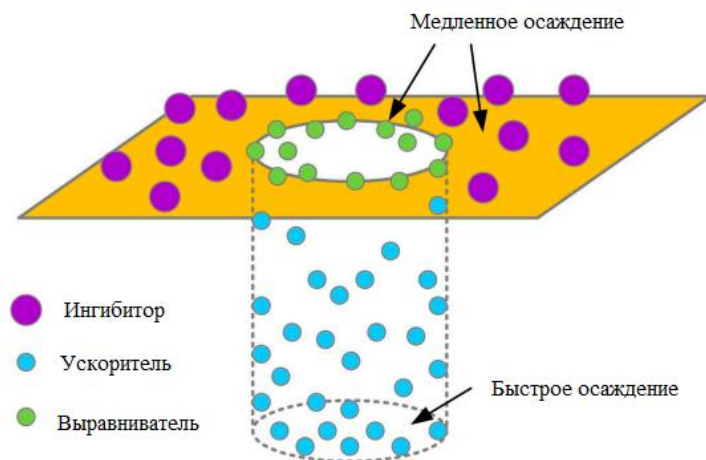


Рисунок 1.14 – Схематическое изображение адсорбции добавок при электроосаждении меди в глухом отверстии [74]

Добавки типа «ингибитор» представляют собой высокомолекулярные полимеры, например, водорастворимые полиэферы, содержащие не менее 6 атомов кислорода [34, 56, 61, 75]. Наибольшее распространение получили полиэферы с этиленоксидными или пропиленоксидными группами [45]. В роли этих добавок могут выступать полимеры с длинной цепью такие, как полиэтиленгликоль (ПЭГ) или сополимеры полиоксиэтилена и полиоксипропилена со средней молекулярной массой (ММ) более 1000 г/моль (5000–10000 г/моль) [61, 87, 88].

Авторы [56, 75, 89] считают, что ингибитор, адсорбируясь на поверхности катода, поляризует процесс, и увеличивает эффективную толщину диффузионного слоя, и, как следствие, осадок становится более однородным и плотным (рисунок 1.15). При этом несколько улучшается и рассеивающая способность электролита и, следовательно, равномерность покрытий по толщине.

Добавки этого типа действуют в сочетании с хлор-ионами за счет формирования блокирующего слоя на медной поверхности (рисунок 1.16). При добавлении только одного ингибитора катодная поляризационная кривая слабо изменяется, но, если ввести 10 мг/л хлор-ионов, происходит заметное торможение процесса осаждения меди, которое пропадает при дальнейшем увеличении

напряжения. При добавлении 60 мг/л хлор-ионов увеличивается поляризация процесса, поэтому для получения необходимой силы тока, требуется приложить большее напряжение [56, 87].

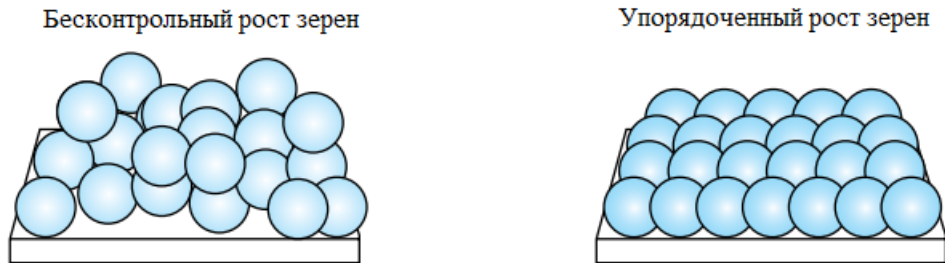


Рисунок 1.15 – Влияние ингибитора на кристаллическую структуру Cu покрытия [75]

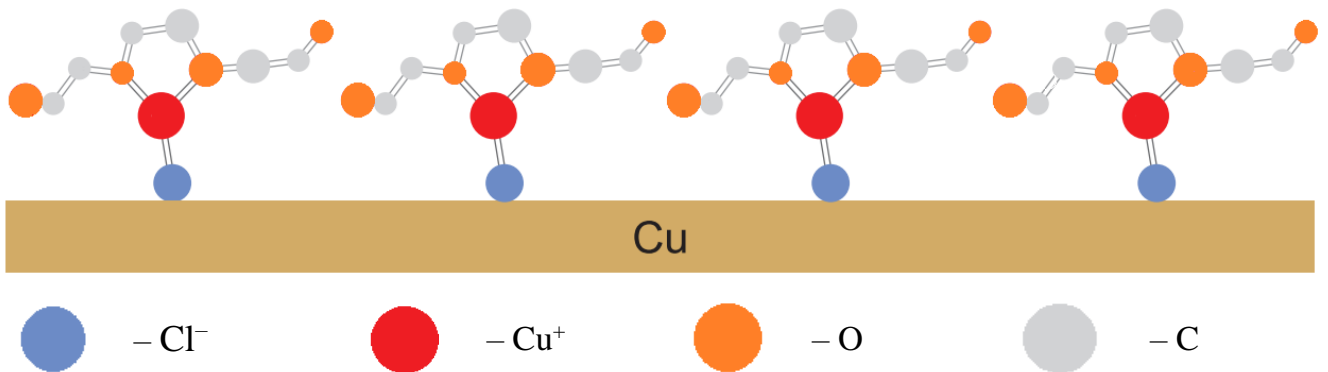


Рисунок 1.16 – Модель адсорбции молекул ингибитора на поверхность катода [34, 70]

По мнению авторов [34] хлориды в электролите играют важную роль в формировании качественного покрытия: концентрация хлоридов должна составлять 40–60 мг/л (в пересчете на NaCl). При недостатке хлорид-ионов медная подложка оказывается не полностью заблокированной ингибитором и на покрытии появляются темно-коричневые полосы. Избыток хлоридов также отражается негативно на внешнем виде: появляются светлые матовые полосы. Превышение концентрации NaCl > 100–120 мг/л приводит к пассивации анодов, цвет анодов изменяется с черного на желто-зеленый, напряжение резко возрастает и наблюдается снижение тока.

Авторы [34, 90], ссылаясь на адсорбционную теорию также считают, что ингибиторы (смачиватели) адсорбируются на отдельных активных участках либо покрывают всю поверхность катода сплошной пленкой. Адсорбируясь на

отдельных активных участках катода, например, выступах, добавки тормозят линейный рост осадка на них и способствуют равномерному росту осадка по всей поверхности. Поскольку при этом активная часть поверхности катода сокращается, повышается истинная плотность тока и, следовательно, катодная поляризация, что благоприятствует формированию мелкокристаллических осадков.

В качестве добавки в сернокислые электролиты меднения используются полиэтиленгликоль или полипропиленгликоль (ППГ). Авторы [70, 78, 91] считают, что подавление осаждения меди происходит за счет образования адсорбированного поверхностного слоя в присутствии ионов Cl^- , концентрация которых должна быть не менее 1 ммоль/л. Молекулярная масса ПЭГ – не менее 1000 г/моль [78, 92]. Авторы [93–95, 96] предполагают, что ионы Cu^+ или Cu^{2+} координируются с атомами кислорода ПЭГ и одновременно с ионами Cl^- , адсорбированными на меди, что улучшает адсорбцию ингибитора на поверхности электрода (рисунок 1.17).

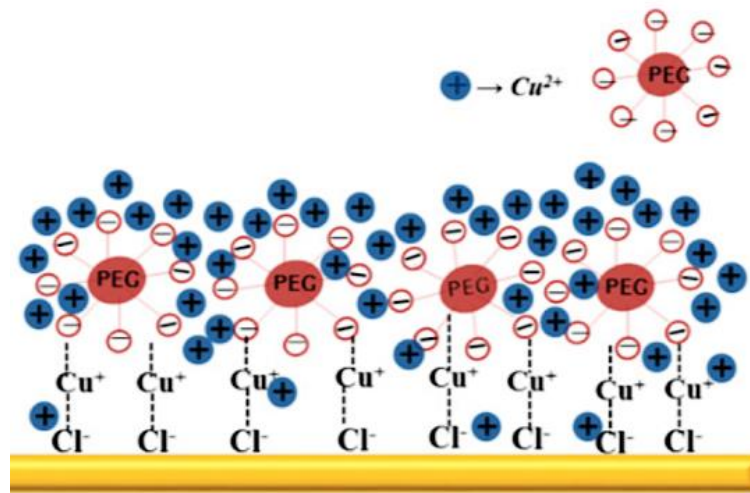


Рисунок 1.17 – Схема формирования адсорбционного слоя ПЭГ на Cu поверхности [97]

В работе [98] утверждается, что в процессе электроосаждения образуется поверхностный комплекс одновалентной меди Cu^+ с ПЭГ: каждый ион Cu^+ имеет три координационные связи с двумя атомами кислорода и одним ионом Cl^- , образуя комплекс ПЭГ- Cu^+ - Cl^- , где ион Cl^- адсорбируется на поверхности катода,

благодаря способности к специфической адсорбции (рисунок 1.18) [70, 91]. Авторы [99] предположили, что комплекс действует как пассивирующая пленка на медном катоде, замедляющая скорость осаждения Cu на два порядка. Подавление скорости осаждения меди, по мнению авторов, вероятно, связано с конкуренцией адсорбирующихся молекул ПЭГ за активные центры на поверхности катода [100].

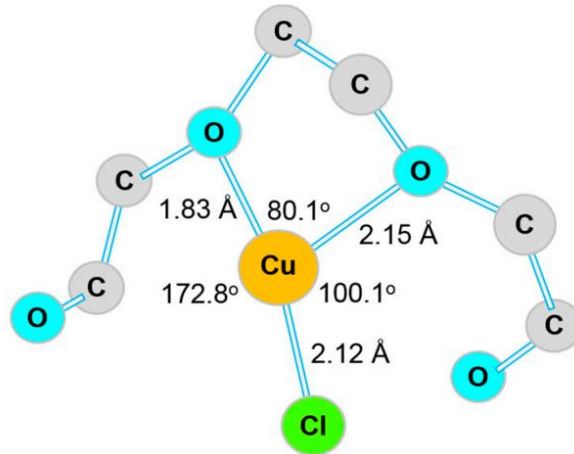
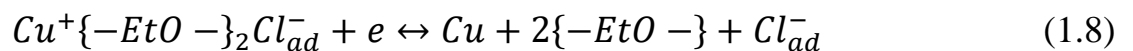
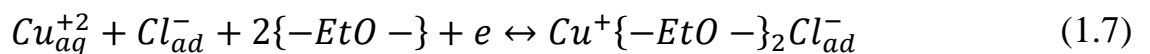


Рисунок 1.18 – Возможная конфигурация ПЭГ–Cu⁺–Cl[–] комплекса, адсорбированного на медной поверхности [74, 98]

В работе [78] предложен следующий механизм действия добавки типа «ингибитор»: сначала ионы Cu²⁺ катодно восстанавливаются с образованием комплекса Cu⁺ с адсорбированными ионами Cl[–] и атомами кислорода ПЭГ (реакция 1.7), далее образовавшийся комплекс восстанавливается до Cu (реакция 1.8). Этот комплекс был идентифицирован в более раннем исследовании с помощью рамановской спектроскопии [101].



Молекулярная масса ПЭГ является фактором, влияющим на степень ингибирования. В работах [102, 103] утверждается, что из-за большого размера ПЭГ-комплекса молекулы ингибитора адсорбируются в отверстиях печатной платы с меньшей интенсивностью, чем на ее поверхности.

Авторами [104, 105] установлено, что ПЭГ с низкой ММ не подавляет осаждение меди так сильно, как ПЭГ с более высокой ММ. Эффект

ингибирования постепенно увеличивается с повышением ММ и достигает максимального значения при ММ около 6000 г/моль, после чего ее дальнейшее увеличение малоэффективно. Эффект ингибирования увеличивается с повышением концентрации ПЭГ до критической точки при фиксированных концентрациях хлорида. Этот предел соответствует полному покрытию поверхности катода.

Установлено также, что ингибирующие добавки не расходуются и не подвергаются химическому превращению на поверхности металла [70, 102, 103].

В статье [94] показано, что ингибирование процесса восстановления меди в системе ПЭГ–Cl⁻ происходит при концентрациях Cl⁻ > 10⁻³ ммоль/л.

В описанной в статье [106] работе было исследовано влияние галогенидов, в частности Br⁻, на процесс электроосаждения меди с добавками полиалкиленгликоля (ПАГ) и бис (3-сульфопропил) дисульфида натрия. Показано, что Br⁻ с ПАГ образует более стабильные комплексы, чем с Cl⁻, что приводит к образованию более эффективной пассивирующей пленки. Этот эффект связывают с пониженной по сравнению с Cl⁻ растворимостью образующегося комплекса ПАГ–Cu⁺–Br⁻ на границе раздела электрод-раствор.

Добавки типа «выравниватель» – органические добавки, которые препятствует образованию нароста меди на входе отверстий – т.н. эффект «dog bone» («собачья кость») или «mushrooming» («шляпки гриба»). В качестве выравнивателей используются высокомолекулярные органические соединения с функциональными группами амина –NH₃ или амида –NH₂, например, полиэтиленмин, поливинилпирролидон, поливинилимидазол или такие соединения, как триэтиламин или его аналоги [61, 88, 103]. Наиболее распространенные выравниватели относятся к группе гетероциклических азотсодержащих красителей (фталоцианиновые, азиновые, триарилметановые) [34, 58, 80, 107]. Благодаря положительному заряду на атоме азота в структуре соединений, они адсорбируются электростатически на отрицательно заряженной поверхности катода, причем преимущественно на участках с бóльшей концентрацией силовых линий электрического поля, т.е. на выступающих частях

катода (например, на входе в отверстие). Адсорбция выравнивателя на этих местах создает локальное подавление процесса электроосаждения меди, позволяя покрытию выровняться по толщине в середине отверстия и на поверхности ПП [34, 70, 75, 80, 87, 88, 103, 107–110]. Установлено, что выравнивающие добавки не расходуются и не подвергаются химическому превращению на поверхности металла [70].

Концентрация выравнивающих добавок в электролите должна поддерживаться в диапазоне 10^{-4} – $0,1$ г/л [58].

В работе [111] проведено сравнение наиболее часто применяющихся выравнивателей для сернокислого электролита меднения 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилин хлористый и смеси имидазола и эпихлоргидрина ИМЕР (рисунок 1.19).

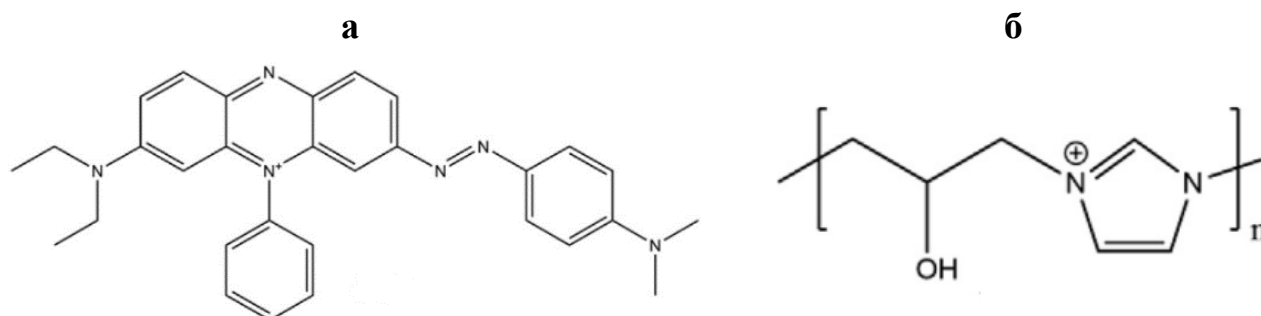


Рисунок 1.19 – Молекулярная структура 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилин хлористого (а) и ИМЕР (б) [111]

На рисунке 1.20 приведены хронопотенциограммы процесса электроосаждения меди после отдельного введения выравнивателя и ускорителя в электролит без добавок. Видно, что введение в раствор 10 мг/л выравнивателей приводит к поляризации, но кривые ИМЕР ниже кривых 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилин хлористого, т.е. ИМЕР демонстрирует более сильную поляризацию процесса. При этом кривые ИМЕР достигают более стабильных значений потенциала раньше, чем кривые 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилин хлористого. По-видимому, это связано с более быстрой адсорбцией ИМЕР, чем 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилин хлористого. После введения 1 мг/л

ускорителя 3-меркаптопропилсульфоната натрия в электролит с ИМЕР появляется переходная поляризация, что может по мнению авторов указывать на взаимодействие между ИМЕР и 3-меркаптопропилсульфонатом натрия.

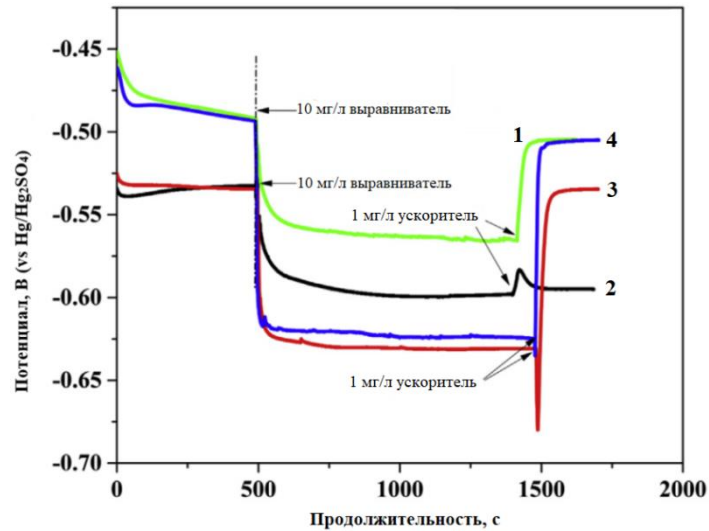


Рисунок 1.20 – Хронопотенциограммы процесса, полученные при введении в сернокислый электролит (75 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 220 г/л H_2SO_4 , 60 мг/л Cl^-) добавок 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилин хлористый (1 – 1 А/дм², 2 – 3 А/дм²) и ИМЕР (3 – 1 А/дм², 4 – 3 А/дм²) и ускорителя 3-меркаптопропилсульфоната натрия in situ (скорость вращения рабочего электрода 1000 об/мин) [111]

На рисунке 1.21 представлена схема предполагаемого авторами [112] механизма действия в качестве выравнивателя 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилин хлористый, который несет шесть атомов азота и электростатически адсорбируется на катодной поверхности за счет положительного заряда на атоме азота и тормозит процесс осаждения меди.

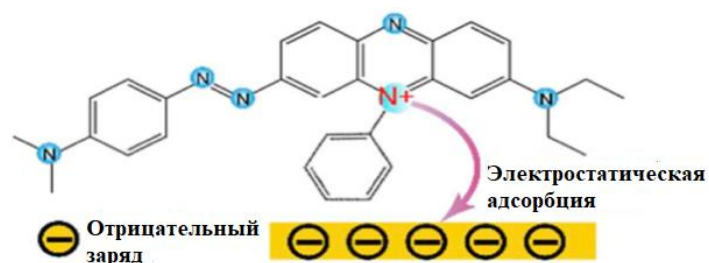


Рисунок 1.21 – Схема действия выравнивателя 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилин хлористый в сернокислом электролите меди [112]

По мнению авторов [113] в процессе металлизации отверстий 2-

диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилин хлористый восстанавливается с разрывом связи $-N=N-$ до продукта, относящегося к соединениям сафранинового ряда. Образовавшееся соединение адсорбируется на поверхности при потенциалах, более отрицательных, чем потенциал десорбции 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилин хлористого. В стационарных ваннах рабочий потенциал катода, как правило, находится в более отрицательной области относительно потенциала десорбции 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилин хлористого, из чего авторы заключают, что истинным выравнителем в данной области потенциалов является упомянутое соединение сафранинового ряда.

В статье [71] для металлизации сквозных отверстий в качестве выравнителей использовали 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилин хлористый и 3,6-диамино-2,7-диметил-10-фенилфеназинхлоргидрат. Несмотря на то, что 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилин хлористый и 3,6-диамино-2,7-диметил-10-фенилфеназинхлоргидрат имеют аналогичную структуру (рисунок 1.22), эксперименты авторов показали, что 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилин хлористый является более эффективным выравнителем. Электролит содержал 60 г/л $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 230 г/л H_2SO_4 и 50 мг/л Cl^- , 1 мг/л тиазолинил-дитиопропансульфоната натрия в качестве ускорителя и 200 мг/л ПЭГ 10000 в качестве ингибитора. Равномерность покрытия (ТР), осажденного в данном электролите, составила 65,0% (метод поперечных шлифов), а при введении 1 мг/л 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилина хлористого равномерность увеличилась до 99%. Добавка 3,6-диамино-2,7-диметил-10-фенилфеназинхлоргидрат практически не способствовала улучшению равномерности (ТР составило 64,2%, что аналогично значению ТР, полученному в электролите без выравнителя). Расчеты с помощью теории граничных молекулярных орбиталей показали, что электронодонорная способность 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилина хлористого выше, чем у 3,6-диамино-2,7-диметил-10-

фенилфеназинхлоргидрата. Следовательно, незанятая орбиталь атома меди может принимать электроны от 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилина хлористого и, по сравнению с 3,6-диамино-2,7-диметил-10-фенилфеназинхлоргидратом, легче образовывать координационные связи, что приводит к большей степени адсорбции 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилина хлористого на поверхности катода и более сильному ингибированию электроосаждения меди на катоде.

Выравниватели, такие как 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилин хлористый, являются ингибиторами, которые не дезактивируются ускорителями [70].

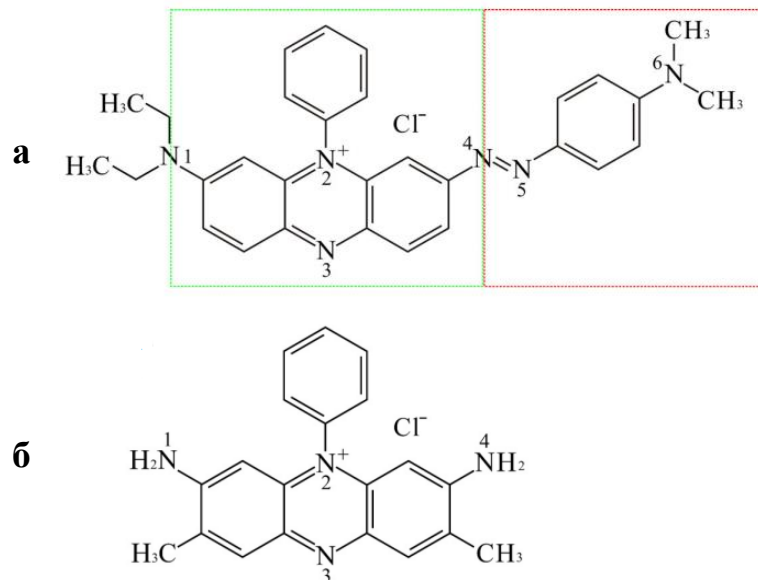


Рисунок 1.22 – Молекулярные структуры 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилина хлористого (а) и 3,6-диамино-2,7-диметил-10-фенилфеназинхлоргидрата (б) [71]

Китайские ученые [114] синтезировали PBDGE – сополимер пиррола и диглицидилового эфира 1,4-бутандиола в качестве выравнивателя для улучшения рассеивающей способности электролита и предложили оптимальный состав электролита меднения: 75 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 240 г/л 98% H_2SO_4 , 60 мг/л Cl^- , 500 мг/л ПЭГ 10000, 1 мг/л бис (3-сульфопропил) дисульфид натрия и 20 мг/л PBDGE. Ими достигнуто увеличение рассеивающей способности электролита на 35,5% при введении 20 мг/л PBDGE по сравнению с электролитом, не содержащим

выравниватель. Это связано, по их мнению, с тем, что при добавлении PBDGE увеличивается катодная поляризация процесса электроосаждения меди. Кроме того, ими показано, что Cl^- ионы усиливают ингибирующее действие PBDGE. С помощью квантово-химических расчетов и моделирования молекулярной динамики предложен механизм реакции, из которого следует, что пиррольные кольца молекулы PBDGE адсорбируются на поверхности меди.

Авторами статьи [2] оптимизирован состав сернокислого электролита меднения сложнопрофильных изделий. Показано, что добавление четвертичных аммониевых солей в электролит в количестве 10^{-4} моль/дм³ увеличивает поляризацию и, вследствие этого, повышает РС электролита на 10–16%. Наиболее высокие значения РС получены в электролитах, содержащих 10^{-4} моль/дм³ добавки хлорида додецилдиметиламина.

В [110] с учетом результатов моделирования молекулярной динамики показано, что N-бутилметилпиперидин адсорбируется на поверхности меди через пиперидиновое кольцо под действием электрического поля и может ингибировать процесс электроосаждения меди. Равномерное по толщине покрытие получается при добавлении 20 мг/л N-бутилметилпиперидина в электролит, содержащий 60 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 200 г/л H_2SO_4 , 60 мг/л Cl^- , 1 мг/л тиазолинилдитиопропансульфонат натрия (SH110) в качестве ускорителя, 100 мг/л ПЭГ 10000 в качестве ингибитора. Равномерность покрытия, по информации авторов, составила практически 100%.

В исследовании [115] сообщается о выравнивателе на основе трифенилметана ТРМ-1, в котором три пирролидиновых кольца (азотсодержащие функциональные группы) связаны трифенилметановой основной цепью (рисунок 1.23).

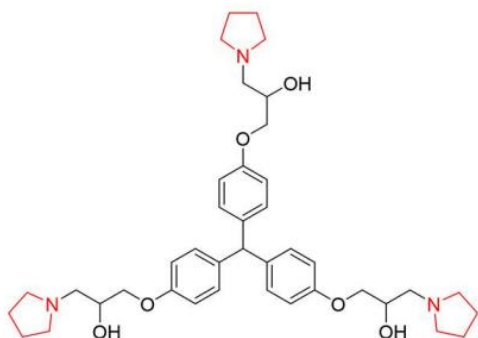


Рисунок 1.23 – Молекулярная структура ТРМ-1 [115]

Обнаружено, что низкомолекулярное соединение с тремя насыщенными третичными аминами способно демонстрировать сильный ингибирующий эффект и способствовать заполнению микроотверстий ПП.

В патенте [60] предлагаются в качестве выравнивателей в сернокислый электролит, позволяющий получать блестящие покрытия при относительно высоких плотностях тока, следующие Na соли: 3-хлор-7-N,N-диметиламино-2-метил-5-фенилфеназиния, 3-бром-7-N,N-диметиламино-2-метил-5-фенилфеназиния, 3-бром-7-N,N-диэтиламино-5-фенилфеназиния и 7-амино-2,8-диметил-3-тиоцианато-5-фенилфеназиния. Соединения феназиния предпочтительно добавлять в ванну в концентрации 0,00005–0,1 г/л. Соединения феназиния также были заявлены в китайском патенте [116].

Авторы [115] заключают, что в настоящее время большинство известных выравнивателей представляют собой азотсодержащие красители, такие как 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилин хлористый, альциановый синий, диазиновый черный и т.д., или гетероциклические ароматические соединения, такие как 2-амино-4-метилбензотиазол, 2-меркаптопиридин и т.д.

Добавки типа «ускоритель» представляют собой серусодержащие соединения, например, соединения, имеющие дисульфидную связь R-S-S-R и/или тиольную R-S-H [34, 61, 103]. В литературе чаще всего встречаются бис (3-сульфопропил) дисульфид натрия или его восстановленный мономер, 3-меркаптопропилсульфонат натрия, а также тиазолинилдитиопропансульфонат натрия, вводимые в количестве 0,05–0,50 г/л [45, 88, 70].

По утверждению авторов [88] ускорители – добавки, после введения которых наблюдается эффект «деполяризации», т.е. повышения скорости меднения, поэтому также называется ускорителем. Иногда называют анти-ингибитором [61].

По мнению авторов [117, 118] добавка бис (3-сульфопропил) дисульфид натрия ведет себя как анти-ингибитор в растворах, содержащих полиэтиленгликоль. Исследователи [34] считают, что между адсорбированным на

поверхности катода ускорителем, бис (3-сульфопропил) дисульфидом натрия или 3-меркаптопропилсульфонатом натрия, и комплексом ингибитора ПЭГ–СГ происходит конкурентная адсорбция. Предполагается, что ускоритель концентрируется на удаленных от анода участках профиля, тем самым вытесняют адсорбированный ингибитор с поверхности и обеспечивает более высокую скорость осаждения меди на этих участках поверхности [34, 70, 119]. Предполагаемый механизм, с помощью которого ускоритель реактивирует поверхность, заключается, по мнению авторов [70], в удалении ингибитора с поверхности микроуглублений путем разрыва связи ингибитор-поверхность [34, 70, 104]. Эта конкуренция приводит к деполяризации процесса восстановления и увеличению скорости осаждения меди на отдаленных от анода поверхностях катода [34, 104]. Возможное объяснение эффекта деполяризации по данным [92, 120] состоит в том, что ускоритель бис (3-сульфопропил) дисульфид натрия или его производное изменяют механизм реакции, вовлекаясь в процесс переноса электронов. Другое возможное объяснение состоит в том, что количество центров зародышеобразования при осаждении меди увеличивается за счет образования сульфидов, которые адсорбируются на покрываемой поверхности.

Важным фактом является то, что ускоритель расходуется в процессе осаждения меди, так как его молекулы частично входят в состав осажденного покрытия [102], что по мнению авторов [34, 56, 75, 80] сказывается на физических свойствах покрытия, таких как предел прочности на разрыв, относительное удлинение и др. Авторы [92] также показали, что ускоритель бис (3-сульфопропил) дисульфид натрия включается в состав осадка.

В статье [73] были исследованы механизмы ускорения процесса электроосаждения меди путем введения 3-меркаптопропилсульфоната натрия в присутствии СГ в сравнении с родственными соединениями 1-бутансульфонатом и 1-бутантиолом. Известно, что бис (3-сульфопропил) дисульфид натрия является ускорителем, который восстанавливается на поверхности электрода до своего мономера 3-меркаптопропилсульфоната натрия. Кроме того, влияние данных соединений на кинетику осаждения покрытия зависит от других добавок в

электролите. В присутствии подавляющих агентов, таких как ПЭГ, 3-меркаптопропилсульфонат натрия увеличивает скорость осаждения за счет вытеснения ПЭГ с поверхности катода. Авторы этой работы показали, что тиольная функциональная группа (R-S-H) 3-меркаптопропилсульфоната натрия отвечает за его адсорбцию на электроде, а наличие сульфонатной группы (RSO₂OR) не приводит к значительной поверхностной адсорбции (рисунок 1.24). Циклическая вольтамперометрия показала, что и 3-меркаптопропилсульфонат натрия, и 1-бутантиол адсорбируются на меди благодаря тиоловой функциональной группе, а сульфонатная группа *способствует увеличению скорости электрохимического осаждения меди*. В присутствии 1-бутансульфоната в растворе медная поверхность электрода взаимодействует только с хлором, что указывает на отсутствие значительных взаимодействий поверхности с сульфонатной группой.

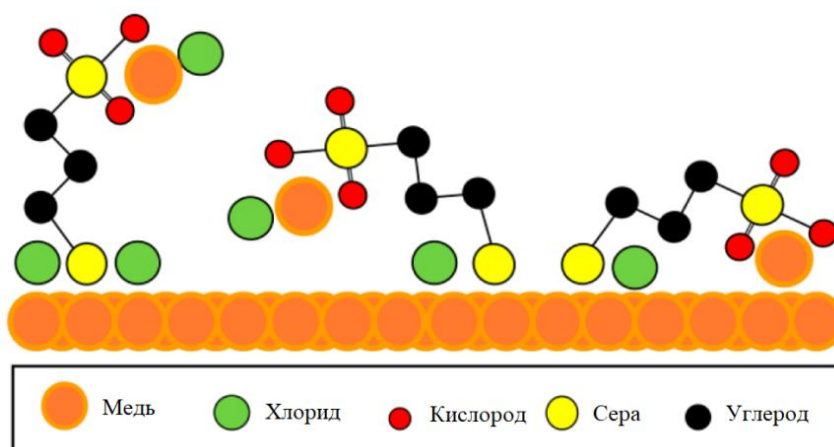


Рисунок 1.24 – Модель адсорбции 3-меркаптопропилсульфонат натрия–Cl⁻ на медном электроде [73]

В работе [72] исследована возможность использования в качестве блескообразующей добавки 3-S-тиурония пропансульфоната натрия и 3-(бензотиазолил-2-меркапто)-пропил-сульфоната натрия вместо широко используемого 3-меркаптопропилсульфоната натрия для серноокислых электролитов меднения сквозных отверстий МПП, содержащих ПЭГ и Cl⁻ (рисунок 1.25).

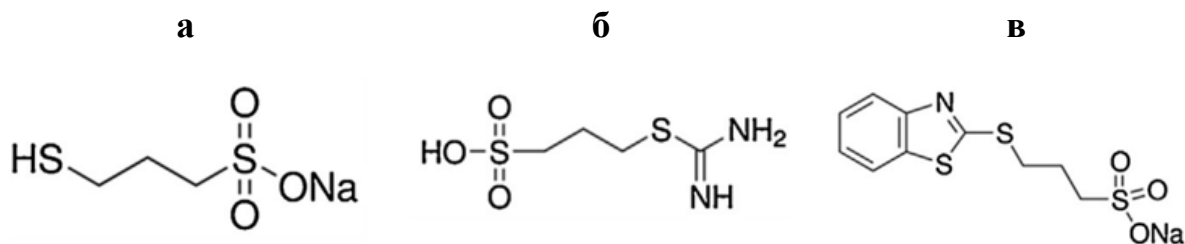


Рисунок 1.25 – Молекулярная структура: а) 3-меркаптопропилсульфонат натрия, б) 3-S-тиурония пропансульфонат натрия, в) 3-(бензотиазолил-2-меркапто)-пропил-сульфонат натрия [72]

По мнению [91, 121–123] адсорбция 3-меркаптопропилсульфоната натрия на медной поверхности происходит благодаря наличию тиоловой группы. Однако такие соединения как -S-тиурония пропансульфонат натрия и 3-(бензотиазолил-2-меркапто)-пропил-сульфонат натрия, не имеющие тиоловую группу, но имеющие тиурониевую и бензотиазолильную группы соответственно, также проявляют адсорбционную способность на катоде. По мнению авторов, все три соединения могут использоваться в качестве ускорителей в электролитах меднения для улучшения равномерности медного покрытия в сквозных отверстиях ПП в отсутствие выравнителя. Высокая равномерность покрытий в отверстиях достигается при различных концентрациях этих веществ: 1 мг/л 3-меркаптопропилсульфоната натрия приводит к равномерности (ТР) в 105%, 10 мг/л 3-S-тиурония пропансульфоната натрия – 104%, а 20 мг/л 3-(бензотиазолил-2-меркапто)-пропил-сульфоната натрия – 109%. Разница в оптимальных концентрациях ускорителя связана с функциональной группой этих соединений. Электролиз проводили в электролите, содержащем (г/л): 60 CuSO₄·5H₂O, 184 H₂SO₄, 0,2 ПЭГ 8000 и 0,06 Cl⁻, при плотности тока 1,29 А/дм².

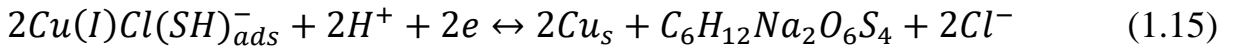
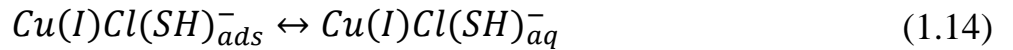
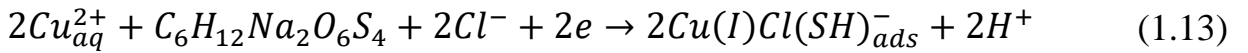
В статье [74] заключили, что в отличие от бис (3-сульфопропил) дисульфида натрия, 3-(бензотиазолил-2-меркапто)-пропил-сульфоната натрия является слабым ускорителем из-за присутствия в его структуре бензотиазолильной группы, которая действует как пространственный барьер, препятствующий эффективной адсорбции ускорителя.

Авторы статьи [124] с учетом проведенных экспериментов предлагают модель конкурентной реакции, включающая двойной перенос электрона (реакция

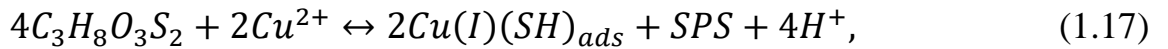
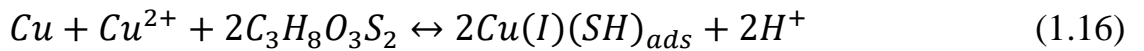
1.9) и перенос одного электрона (реакция 1.10).



Перенос одного электрона в электролите, содержащем ионы Cl^- , осуществляется по реакциям 1.10–1.12 [125]. В растворе с Cl^- и бис (3-сульфопропил) дисульфида натрия также возможны дополнительные реакции 1.13–1.15.

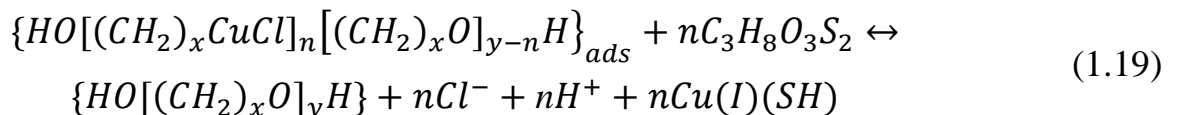
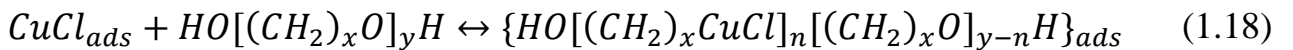


В статье [126] рассмотрен сернокислый электролит с системой добавок ПЭГ–3-меркапто-2-пропансульфоновая кислота– Cl^- . Добавление 3-меркапто-2-пропансульфоновой кислоты к растворам, содержащим ионы двухвалентной меди, не содержащим хлоридов, приводит к образованию в водном растворе комплексов Cu^+ и Cu^{2+} за счет участия фрагментов $-SH$ и SO_3^{2-} . Соответственно, реакции с участием 3-меркапто-2-пропансульфоновой кислоты можно записать как:



где бис (3-сульфопропил) дисульфид натрия является серосодержащим производным 3-меркапто-2-пропансульфоновой кислоты.

В хлоридсодержащем растворе на основе ПЭГ и 3-меркапто-2-пропансульфоновой кислоты адсорбированный комплекс ПЭГ– Cl^- по реакции (1.18) взаимодействует с 3-меркапто-2-пропансульфоновой кислотой с образованием тиолатов Cu по реакции 1.19 [4].



Группа ученых [106, 127, 128] предложила подробный механизм действия ускорителя, который включает в себя адсорбцию и восстановление бис (3-сульфопропил) дисульфида натрия до 3-меркаптопропилсульфоната натрия с последующей дезактивацией ингибитора. Их данные показывают, что подавление процесса электроосаждения меди связано с образованием разветвленного полимерного комплекса, содержащего Cu^+ , расположенного поверх адсорбированного слоя Cl^- . 3-меркаптопропилсульфонат натрия разрушает полимерный комплекс, который конкурирует с ним за Cu^+ . В соответствии с этой гипотезой ускоритель адсорбируется на поверхности, предотвращая образование комплекса ингибитора за счет разрыва координационных связей поверхность-ингибитор [70].

В [97, 103, 127] предложен следующий механизм действия ускорителя: 3-меркаптопропилсульфонат натрия адсорбируется на поверхности медного катода за счет тиоловых групп, а сульфогруппа и хлорид-ион образуют комплекс с Cu^{2+} , ускоряя образование зародышей меди на поверхности катода (рисунок 1.26).

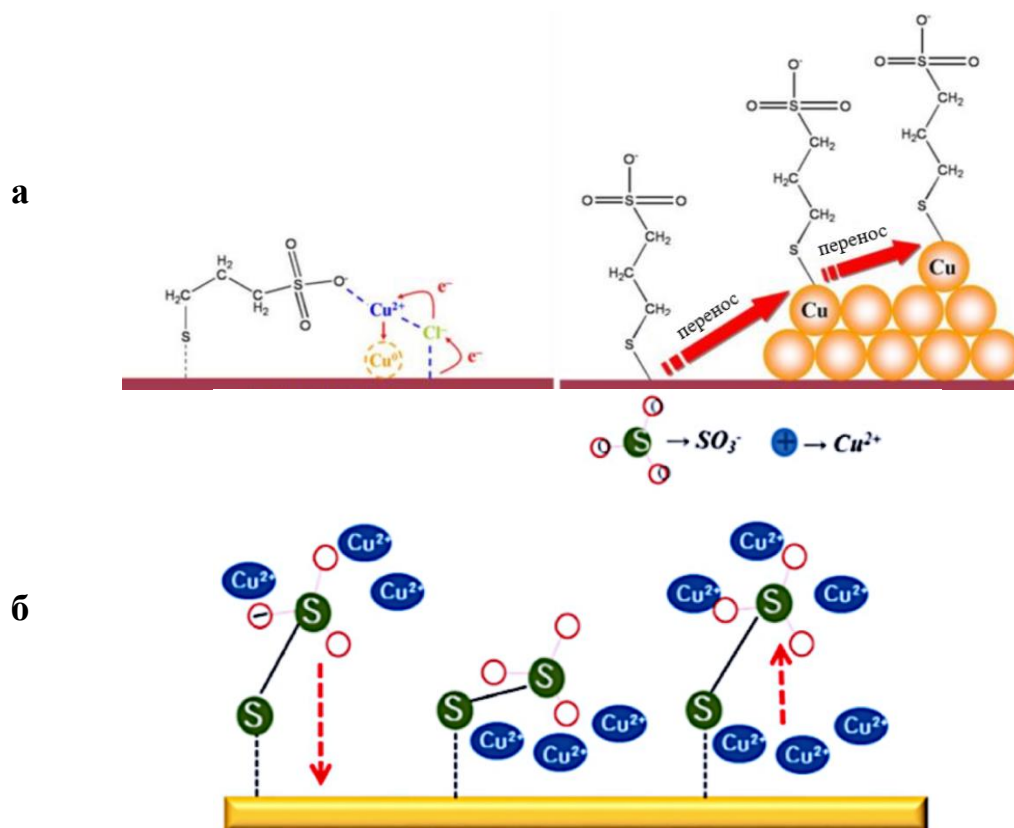
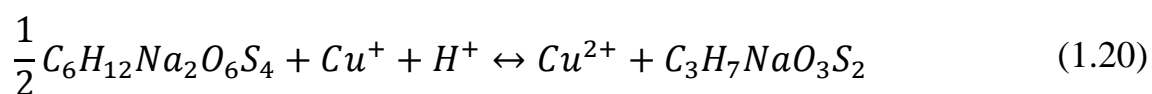


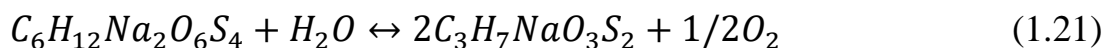
Рисунок 1.26 – Механизм: а) распределения ионов меди под действием ускоряющей добавки [127]; б) адсорбции 3-меркаптопропилсульфоната натрия на поверхности меди [97]

В работе [129] авторы показали, что при старении электролита, содержащего бис (3-сульфопропил) дисульфид натрия, в нем происходит накопление 3-меркаптопропилсульфоната натрия, что практически не сказывается на электрохимическом поведении электролита.

Используя рамановскую спектроскопию и измерения рН, авторы [130] обнаружили в растворе, содержащем 3-меркаптопропилсульфонат натрия и Cu^{2+} , соединения, имеющие дисульфидную связь. На основании этого они предложили следующий механизм окислительной димеризации 3-меркаптопропилсульфоната натрия в бис (3-сульфопропил) дисульфид натрия:



Было высказано предположение, что превращения бис (3-сульфопропил) дисульфида натрия в 3-меркаптопропилсульфонат натрия не происходит, потому что правая сторона реакции 1.20 предпочтительнее из-за непрерывного потребления Cu^+ растворенным кислородом [129]. Это же отмечено в работе [131], в которой показано, что в объеме электролита 3-меркаптопропилсульфонат натрия может объединяться с образованием бис (3-сульфопропил) дисульфида натрия через растворенный в электролите кислород, возможно, в соответствии с реакцией 1.21. По мнению авторов [129], кислород действительно играет роль в формировании 3-меркаптопропилсульфоната натрия, о чем свидетельствуют данные, показывающие превращение 3-меркаптопропилсульфоната натрия в основном в бис (3-сульфопропил) дисульфид натрия и 1,3-пропандисульфокислоту в присутствии ионов меди.



На основании данных масс-спектрометрии, представленных в работах [49, 132], авторы считают, что бис (3-сульфопропил) дисульфид натрия может быть либо окислен на аноде, либо восстановлен на катоде с образованием продуктов распада, представленных на рисунке 1.27. Обе возможности могут в конечном итоге привести к 1,3-пропандисульфокислоте, которая, как было показано, является наиболее стабильным побочным продуктом разложения бис (3-

сульфопропил) дисульфида натрия [132, 133].

Восстановление бис (3-сульфопропил) дисульфида натрия до 3-меркаптопропилсульфоната натрия может быть вызвано также введением другого восстановителя вместо Cu^+ . Так, например, в статье [135] авторы показали, что пара $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ может «разбить» бис (3-сульфопропил) дисульфид натрия до 3-меркаптопропилсульфоната натрия и, следовательно, повысить эффективность ускорителя [70]. Преимуществом введения пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в электролиты меднения является возможность использования нерастворимых анодов со стабильными размерами [136]. Расход ускорителя значительно снижается при использовании как окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, так и нерастворимого анода (в отличие от электролита без $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и с использованием медного растворимого анода). Также авторы отметили, что предотвращение разрушения бис (3-сульфопропил) дисульфида натрия может быть достигнуто путем разделения анодного и катодного пространств катионоселективной мембраной.

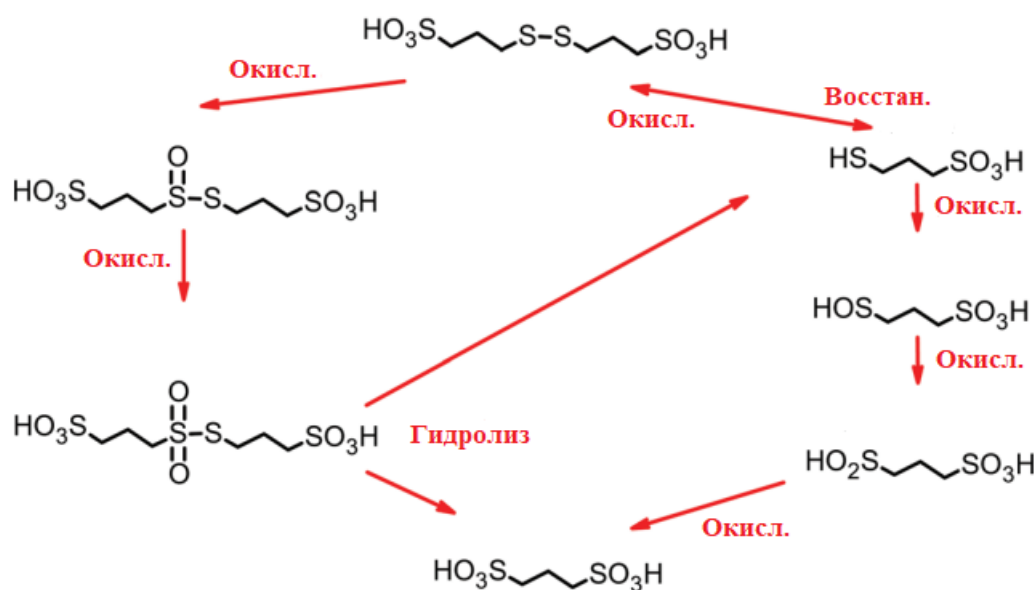
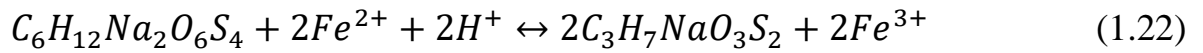
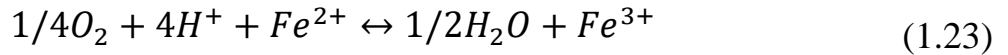


Рисунок 1.27 – Возможные пути восстановления и окисления некоторых продуктов распада бис (3-сульфопропил) дисульфида натрия [134]

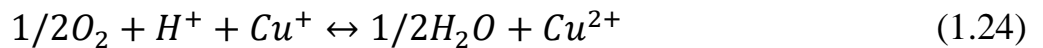
Авторы [136] высказали предположение, что бис (3-сульфопропил) дисульфид натрия взаимодействует с ионами двухвалентного железа в растворе с образованием 3-меркаптопропилсульфоната натрия при концентрациях ниже мг/л (возможно, в соответствии с реакцией 1.22).



Окислительно-восстановительная пара также потенциально может влиять на равновесие реакций 1.20 и 1.21 в пользу 3-меркаптопропилсульфоната натрия. В частности, на концентрацию растворенного кислорода может сильно влиять пара Fe^{3+}/Fe^{2+} из-за термодинамически предпочтительного потребления растворенного кислорода за счет окисления ионов двухвалентного железа.



Кроме того, количество Cu^+ , связанное с бис (3-сульфопропил) дисульфидом натрия, может изменяться либо за счет воздействия пары Fe^{3+}/Fe^{2+} на концентрацию растворенного кислорода, либо непосредственно за счет восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} [134].



Авторы патента [67] также предлагают введение ионов железа в электролит меднения для подавления окислительного разложения органических соединений. Если использовать ванны с нерастворимыми анодами без введения ионов железа, соединения очень быстро разлагаются.

Большинство исследователей отмечают, что добавки типа «ускоритель» наряду с вышеописанным ускоряющим действием на процесс восстановления меди также влияют на микрораспределение в соответствии с адсорбционно-диффузионной теорией выравнивания, обеспечивая блеск покрытия, в связи чем её зачастую называют ускоритель-блескообразователь [72, 113, 137–139].

Теории блескообразования

Существует довольно много теорий блескообразования. Одна из самых первых – теория выравнивания, сущность которой заключается в выравнивании поверхности и уменьшении размеров кристаллических граней до размеров, не превышающих длину самых коротких волн света в видимой области спектра. Однако данная теория не учитывает, что в ряде случаев мелкокристаллические покрытия не имеют блеска и наоборот, наличие блеска у крупнокристаллических покрытий.

Существуют также другие структурные теории блескообразования, описанные Вудом и С.М. Кочергиным, Н.Т. Кудрявцевым, К.М. Горбуновой и др., которые связывают блеск покрытий с текстурой осадка. Однако данные теории не объясняют механизм образования блестящих покрытий, только выделяя структурные изменения блестящих покрытий в сравнении с матовыми [66].

Адсорбционная теория Блума и Банкрофта [66, 67] объясняет механизм образования блестящего покрытия тем, что, в присутствии выравнивающих добавок на микровыступах сложнопрофилированной детали, торможение процесса электроосаждения больше, чем в микроуглублениях, вследствие преимущественной адсорбируемости добавки на микровыступах.

Другая теория объясняет неравномерность адсорбции добавки преимущественно диффузионным контролем, т.е. скорость диффузии добавки к микровыступам больше, чем к микроуглублениям [67]. В работах С.С. Кругликова показано, что эффективная толщина диффузионного слоя у микровыступов меньше, чем в микроуглублениях, поэтому скорость поступления добавки к микровыступам будет относительно больше. Данная теория не является обобщающей, так как не объясняет механизма действия адсорбентов как блескообразователей: не все адсорбенты являются блескообразователями. Зачастую блескообразующая добавка выступает в качестве комплексообразователя, как, например, тиомочевина.

Двухфакторная теория объясняет образование блестящего покрытия как результат торможения процессов за счёт образования фазовой пленки определенной толщины и образования на катоде гелеобразной пленки, что способна восстанавливаться адсорбированным водородом или электронами (желатин, декстрин, ОП-10 и др.) [66].

Современные представления о механизме микрораспределения гальванических покрытий опираются на адсорбционно-диффузионную теорию выравнивания.

Адсорбционно-диффузионная теория выравнивания

Во многих обзорных работах по микрораспределению гальванически осажденных металлов и по микрорассеивающей способности электролитов

продемонстрированы экспериментальные подтверждения адсорбционно-диффузионной теории выравнивания, а также выявлены количественные соотношения между средней толщиной гальванического покрытия, микрогеометрией катодной поверхности и микрорассеивающей способностью исследуемых электролитов.

Микрораспределение отражает распределение суммарной плотности тока и парциальных токов отдельных катодных реакций на участках катодной поверхности с размерами неровностей менее сотых микрометра.

При электроосаждении металла микрорельеф поверхности во многом зависит от начальных геометрических характеристик катодной поверхности и от характера микрораспределения осаждаемого металла.

Различают четыре типа микрораспределения металла: равномерное, положительное истинное выравнивание, отрицательное выравнивание или антивыравнивание, сверхвыравнивание.

Неравномерный характер микрораспределения гальванического покрытия связан с неравнодоступностью элементов поверхности катода в диффузионном отношении. Это является результатом того, что геометрические параметры микропрофиля соизмеримы или малы по сравнению с толщиной диффузионного слоя. Это порождает неравномерное распределение скорости подвода молекул/ионов выравнивающей добавки к участкам микропрофиля.

Положительное истинное выравнивание, когда скорость осаждения в микроуглублениях выше, чем на микровыступах, реализуется при наличии в электролите специальных добавок, которые называются выравнивающими агентами.

В настоящий момент механизм действия выравнивающих добавок хорошо изучен. Выравнивающие добавки должны являться ингибиторами катодного процесса и расходоваться на катоде в процессе электроосаждения металла. Данный факт был доказан для многих органических соединений методом определения скорости их расходования в процессе гальванического осаждения металлов на вращающийся дисковый электрод.

Равномерное (нулевое) распределение реализуется, когда скорости осаждения покрытия на все участках микропрофиля одинаковы.

Антивыворачивание наблюдается, когда скорость электроосаждения на микровыступе больше скорости в микроуглублении.

При сворхвыравнивании происходит т.н. «обращение профиля» (т.е. образование выступов на месте бывших углублений) [140].

Составы современных электролитов меднения отверстий МПП

В составе зарубежных сернокислых электролитов наиболее часто встречаются следующие сочетания добавок [63, 135, 141]:

– в качестве *ингибитора*: полиэтиленгликоли и полипропиленгликоли с различной молекулярной массой;

– в качестве *выравнивателя*: полиэтиленмин или органические красители, такие как 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилин хлористый, 4,4'-(м-фениленбисазо)бис-м-фенилендиамин дигидрохлорид, динариевая соль 5-ацетамидо-3-[(4-ацетамидофенил)диазенил]-4-гидроксинафталин-2,7-дисульфонат;

– в качестве *ускорителя*: бис (3-сульфопропил) дисульфид натрия или его восстановленный мономер 3-меркаптопропилсульфонат натрия.

В патенте [142] вместо 3-меркаптопропилсульфоната натрия и бис (3-сульфопропил) дисульфида натрия при том же сочетании добавок предложена тиогликолевая кислота.

Электролит меднения сквозных отверстий ПП, согласно патенту [65], содержит в качестве выравнивающей добавки – продукт реакции одного или нескольких азотсодержащих соединений с одним или несколькими эпоксидсодержащими соединениями. Азотсодержащее соединение выбирают из ряда: амины, мочевины, гуаниды, урацилы, тиюрацилы, пирролидины, имидазолы, триазолы, тетразолы, бензимидазолы, бензотриазолы, пиперидины, морфолины, пиперазины, пиридины, оксазолы, бензоксазолы, пиримидины и др. Показано, что 100% равномерность покрытия в отверстиях 0,3 мм при толщине платы 3,2 мм, была достигнута при меднении в электролите, содержащем 75 г/л

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 240 г/л H_2SO_4 , 60 мг/л Cl^- , 1–3 мг/л дисульфидного соединения, имеющего группу сульфоновой кислоты с молекулярной массой < 1000 , 1,5 г/л сополимера этиленоксида/пропиленоксида с молекулярной массой < 5000 , 5 мг/л продукта реакции имидазола и эпихлоргидрина в молярном соотношении 1:2, при плотности тока $1,2 \text{ Адм}^2$ и температуре электролита 25°C .

Описанная в патенте [143] композиция содержит 60–80 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 220–240 г/л H_2SO_4 , 40–80 мг/л HCl , 200–600 мг/л ингибирующей добавки (полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль, этиленоксид и блок-сополимер пропиленоксида), 2–8 мг/л выравнивающей добавки 4-(4-диметиламинофенилазо)бензолсульфонат натрия, натриевую соль 4-[4-(диэтиламино)фенилазо]бензолсульфонокислоты, 4-[(4-гидроксинафталин-1-ил)дiazенил]бензолсульфонат натрия, 3,6-диамино-2,7-диметилакридина гидрохлорид и др. Использование композиции позволяет получать равномерные покрытия без эффекта «углового сглаживания» в отверстиях ПП с аспектным соотношением, равным $4 \div 20$. Рассеивающая способность электролита по методу поперечных шлифов составляет 114,3%. Недостатками данной композиции является узкий диапазон рабочих плотностей тока ($1\text{--}2 \text{ А/дм}^2$) и невозможность получения блестящих покрытий.

Китайские исследователи показали возможность использования гидрохинона в сернокислом высокоскоростном и высокотемпературном электролите меднения (t $35\text{--}45^\circ\text{C}$, i_k $3,0\text{--}3,5 \text{ А/дм}^2$) для получения блестящих и компактных покрытий. Состав электролита: 75 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 240 г/л 98% H_2SO_4 , 60 мг/л HCl , 250 мг/л ПЭГ 8000, 1 мг/л бис (3-сульфопропил) дисульфид натрия [126].

Состав базовой части раствора в изобретении [144] может изменяться в широких пределах: 20–250 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 50–350 г/л H_2SO_4 , 0,02–0,25 г/л Cl^- . Электролит также должен содержать кислородсодержащую высокомолекулярную добавку, водорастворимое соединение серы и одно полимерное соединение феназиния: поли(6-метил-7-диметиламино-5-фенил феназиния сульфат), поли(2-метил-7-диэтиламино-5-фенилфеназиния хлорид или сульфат), поли(2-метил-7-

диметиламино-5-фенилфеназиния сульфат), поли(5-метил-7-диметиламинофеназиния ацетат) и др. при их концентрации 0,0001–0,5 г/л. В качестве ингибитора авторы патента предлагают полиэтиленгликоли, блескообразователя – бис (3-сульфопропил) дисульфид натрия.

Было показано, что в электролите, содержащем 200 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 60 г/л H_2SO_4 , 0,12 г/л NaCl , 1,5 г/л ППГ 800 и 6 мг/л 3-меркаптопропилсульфонат натрия [60] без выравнивателя, получают полублестящие покрытия, при температуре электролита 25°C и плотности тока 4 А/дм². При добавлении 4 мг/л хлорида 3-хлор-7-N,N-диметиламино-2-метил-5-фенилфеназиния покрытия становятся блестящими. Такой же эффект наблюдался при добавлении 3 мг/л тетрафторбората 7-амино-2,8-диметил-3-тиоцианато-5-фенилфеназиний.

В [114] предложен электролит меднения, содержащий 0,24 моль/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 1,8 моль/л H_2SO_4 , 300 мг/л ПЭГ 3350, 50 мг/л Cl^- , 1 мг/л бис (3-сульфопропил) дисульфид натрия, 1 мг/л 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилин хлористый. Было обнаружено, что выравнивание происходит только в присутствии всех трех добавок. Фотографии, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), показывают, что добавка бис (3-сульфопропил) дисульфид натрия в присутствии в электролите ПЭГ и Cl^- воздействует на неориентированные зерна микронного размера, что предотвращает образование столбчатых структур меди. Последующее добавление 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилин хлористого значительно уменьшает размер зерна меди (рисунок 1.28).

Равномерные по толщине покрытия в отверстиях печатных плат возможно получать из электролитов меднения, содержащих 75 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 240 г/л 98% H_2SO_4 , 60 мг/л HCl , 500 мг/л ПЭГ 8000, 1 мг/л бис (3-сульфопропил) дисульфид натрия, 10 мг/л поли (1-винил имидазол с 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром) – VIBDGE. Показано, что введение 10 мг/л VIBDGE позволяет повысить рассеивающую способность с 43,6% до 90,0% по методу поперечных шлифов [145].

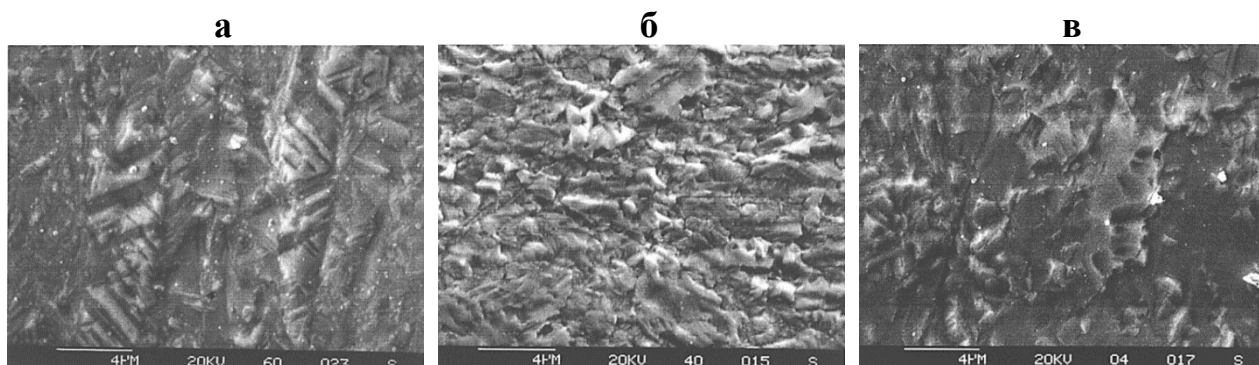


Рисунок 1.28 – СЭМ фотографии покрытий, полученных из сернокислого электролита с СГ и ПЭГ 3350 (а) с добавками: б) бис (3-сульфопропил) дисульфид натрия, в) бис (3-сульфопропил) дисульфид натрия и 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилин хлористый [114]

Авторы патента [31] предлагают добавки в электролит меднения, препятствующие разложению органических добавок, особенно эффективные для уменьшения расхода блескообразователя и выравнивателей. Содержание данных соединений должно быть в диапазоне 0,001–100 г/л. Описанная в патенте композиция содержит 80 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 225 г/л H_2SO_4 , 50 мг/л СГ, 1 мг/л блескообразователь бис (3-сульфопропил) дисульфид натрия, 1 г/л ингибитор полиэтиленоксид.

Наилучшие результаты были получены при добавлении в электролит следующих веществ: 2,4,6-тригидроксибензойная кислота, 2,4-дигидроксибензойная кислота, 2,3-дигидроксибензойная кислота, 4-гидроксибензойная кислота, 2,6-дигидроксибензойная кислота, винил уксусная кислота.

1.3.4. Влияние режимных параметров электролиза на свойства покрытия

Для получения блестящих равномерных покрытий рекомендуется температура электролита ниже 30°C для поддержания хорошей выравнивающей способности [80]. Согласно патентным данным рабочая плотность тока для получения равномерных покрытий в отверстиях печатных не должна превышать $4 \text{ A}/\text{дм}^2$. Снижение плотности тока рекомендуется для улучшения рассеивающей способности электролита и предотвращения подгара меди [75].

Перемешивание раствора является неотъемлемой частью успешной металлизации сквозных глубоких отверстий. Перемешивание покачиванием – наиболее распространенный метод обновления раствора в прикатодном пространстве и отверстиях (рисунок 1.29) [75]. При электроосаждении меди в отверстиях с высоким значением аспектного соотношения необходимо постоянно пополнять запасы ионов меди в отверстии, в противном случае в растворе, обедненном ионами металла, внутри отверстия замедлится скорость осаждения меди [146]. Однако большое содержание в электролите серной кислоты делает его вязким, что не способствует продавливанию электролита в малые отверстия. Поэтому дополнительно используются высокопроизводительные циркуляционные эжекторные системы, которые интенсивно перемешивают электролит и обеспечивают обновление электролита внутри отверстий. Активно применяется вибрация катодной штанги с целью вытеснения пузырьков воздуха из отверстий ПП [75].

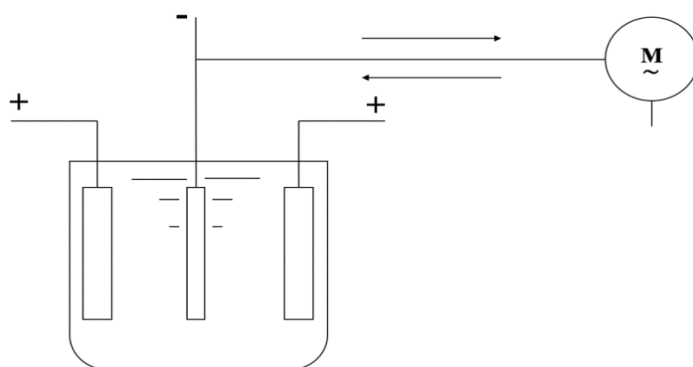


Рисунок 1.29 – Схема горизонтального покачивания катодной штанги

Для ПП с аспектным соотношением выше 10:1 наилучшая равномерность обеспечивается импульсной металлизацией (рисунок 1.30) [75]. Перемена полярности реверсированного тока происходит 5–20 раз в минуту, длительность анодного периода для различных типов покрытий составляет от 5:1 до 10:1.

При помощи реверсирования тока можно достигнуть улучшения равномерности покрытия, уменьшения его пористости, улучшения адгезии, снижения внутренних напряжений, повышения пластичности покрытия. Однако использование данного метода требует специального оборудования [7, 17].

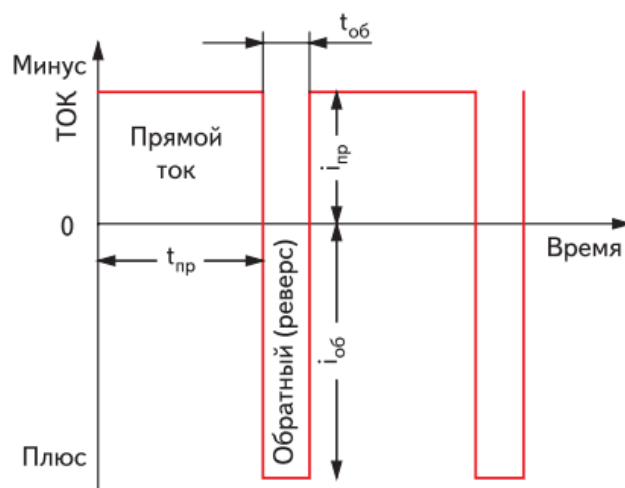


Рисунок 1.30 – Профиль импульсного реверсированного тока [147]

1.3.5. Аноды

Для сернокислых электролитов блестящего меднения производителями обычно рекомендуются катаные медные аноды, содержащие не менее 0,004% фосфора [80]. Медно-фосфористые аноды марки АМФ, содержащие от 0,07 до 0,10% фосфора, растворяются более равномерно без шламообразования [7, 17].

При более высоком содержании фосфора (0,13%) на аноде образуется пассивная черная пленка, что сопровождается значительным увеличением переходного сопротивления на границе медь-электролит вплоть до прекращения процесса при i_a 2,5 А/дм². При низком содержании (менее 0,07%) образующиеся при растворении одновалентные ионы меди не связываются с фосфором, а в результате реакции $Cu^+ \rightarrow Cu + Cu^{2+}$ частицы меди образуют шламы, которые, включаясь в состав покрытия, приводят к получению шероховатой меди. Выявлено, что по мере работы фосфорсодержащих медных анодов в электролите накапливается фосфор, при содержании которого более 0,16 г/л осадки «охрупчиваются». В этом случае рекомендуется пропустить электролит через угольные фильтры [44].

Применяются корзинчатые кассеты из титана, которые заполняются шариками или кусочками металла АМФ, нарубленными простейшим штампом. Кассеты из титана помещаются в мешки из хлориновой ткани, защищающей

электролит от загрязнения шламом [7, 17].

Равномерность распределения медного покрытия зависит в т.ч. от расположения анода относительно катода (чем больше расстояние, тем более равномерное покрытие на поверхности и в отверстиях МПП); соотношения между площадями анода и катода (отношение размера анода к размеру катода должно быть (1,5-2,0):1, чтобы уменьшить осаждение металла на углах и краях платы) [17].

1.3.6. Очистка электролита

При гальваническом осаждении важно контролировать качество и чистоту электролита, поскольку загрязнение органическими веществами – основная причина дефектов: неравномерное покрытие, отсутствие блеска, точечная коррозия, уменьшение пластичности осадка. Основными источниками загрязнения являются фоторезисты и продукты разложения различных добавок. Для минимизации загрязнений в электролите проводится очистка с добавлением активированного угля, но этот способ имеет существенный недостаток – частицы угля плохо отфильтровываются и впоследствии вызывают дефект на покрытии в виде «набросов». Для устранения этого минуса используется угольная ткань, которая имеет высокую сорбционную емкость, что снижает ее расход в 50 раз по сравнению с активированным углем. Не рекомендуется использовать фильтры на основе целлюлозы или хлопка, также постоянное использование фильтра на угольной основе приводит к выведению блескообразующих добавок из электролита.

Для удаления неорганических примесей до введения добавок следует воспроизвести проработку электролита при плотности тока 0,1–0,5 А/дм² в течение 5–8 часов. Катодом является рифленая пластина из нержавеющей стали. В процессе электролиза нужно обеспечить значительное перемешивание электролита воздухом и непрерывающуюся фильтрацию сквозь пропиленовую ткань [39].

1.3.7. Требования к медному покрытию

Требования к гальваническим медным покрытиям, соблюдение которых должно обеспечить нормальное функционирование изделия, регламентируются российскими и международными стандартами:

1. Сплошность – без пор, включений, разрывов, раковин и посторонних включений [34, 148–150].

2. Пластичность, обеспечивающая устойчивость ПП к перегибам, воздействию вибраций и ударов. При испытании с использованием образца толщиной 50–100 мкм предел прочности на разрыв должен быть не менее 248 МПа, а относительное удлинение – не менее 12% [34, 148]. Согласно ОСТ 107.460092.028-96 [14], относительное удлинение медных осадков не должно быть менее 6% при испытании образцов толщиной 30–40 мкм. Пластичность медного покрытия определяют по ГОСТ 9.317-2010 [151, 2] или ГОСТ Р 55744-2013 [152].

3. Чистота меди должна составлять не менее 99,5% [148].

4. Равномерность по толщине (рисунок 1.31а) [17, 149, 150]:

– толщина меди в отверстиях должна составлять не менее 75–80% от толщины меди на поверхности ПП (рисунок 1.31б) [17].



Рисунок 1.31 – Неравномерность гальванического покрытия: а – на поверхности; б – в отверстиях [17]

Средняя толщина слоя меди в отверстиях в соответствии с ГОСТ 23752-79 [153] должна быть не менее 25 мкм для МПП и 20 мкм для ДПП. В соответствии с ГОСТ 55693-2013 [148] и IPC-6012В [154] толщина медного покрытия регламентируется классом исполнения печатных плат (таблицы 1.7 и 1.8) [155].

Таблица 1.7 – Толщина меди в сквозных металлизированных отверстиях, глухих отверстиях и внутренних переходах ($\varnothing > 0,15$ мм)

Показатель	Класс 1	Класс 2	Класс 3
Среднее значение толщины меди	20 мкм	20 мкм	25 мкм
Наименьшее значение толщины	18 мкм	18 мкм	20 мкм

Таблица 1.8 – Толщина меди в сквозных металлизированных отверстиях, глухих отверстиях и внутренних переходах ($\varnothing < 0,15$ мм)

Показатель	Класс 1	Класс 2	Класс 3
Среднее значение толщины меди	12 мкм	12 мкм	12 мкм
Наименьшее значение толщины	10 мкм	10 мкм	10 мкм

Во многих IPC-стандартах (IPC-7351 раздел 1.3 [30]; IPC-D-330 раздел 1.1.42.6 [158]; IPC-SM-770E раздел 1.2.1 [159]; IPC-A-600H-2010 RU раздел 1.4 [160]) классы исполнения базируются на таких параметрах, как толщина меди на слоях, допуски на размещение, диаметры отверстий и т.д. Существует 3 класса исполнения:

- **Класс 1**, общая электронная продукция – изделия бытовой аппаратуры (телевизоры, электронные игры и персональные компьютеры), которые не требуют долгих сроков эксплуатации, обширного тестирования или ремонтпригодности.

- **Класс 2**, специализированная электронная продукция – коммерческие и военные изделия (системы связи, контрольно-измерительное оборудование и сенсорные системы), от которых требуются высокие характеристики в течение длительного периода эксплуатации. Ремонтнопригодны и должны соответствовать более строгим требованиям тестирования.

- **Класс 3**, высоконадёжные электронные изделия – коммерческое и военное оборудование (медицинское оборудование и оружейные системы), которое должно быть высоконадёжным в широком диапазоне условий среды. Обычно они имеют более жёсткие требования к тестированию, обладают большей климатической устойчивостью и возможностью ремонта и доработки [161, 155].

Международные стандарты MIL-STD-275 и ASTM-E-53 устанавливают значение толщины гальванической меди в отверстиях – 0,001 дюйма (25 мкм) [156, 157].

Анализ отказов металлизированных переходных отверстий, не заполненных припоем, показывает, что при толщине металлического покрытия около 7 мкм

отказ соединения неизбежно возникает, при толщине 15 мкм вероятность отказа составляет примерно 0,9. И только толщина 20 мкм обеспечивает надежность соединений в течение длительного периода эксплуатации изделий. В связи с этим основное условие гарантии надежности соединений по металлизированному отверстию – толщина медного гальванического покрытия должна быть не менее 20–25 мкм. Чтобы не допустить дефектов металлизации в виде незначительных неметаллизированных участков, создающих очаги повышенной концентрации напряжений, толщину металлического покрытия увеличивают до 30–35 мкм [43].

5. Цвет медного покрытия – светло-розовый [17].

6. Удельное электрическое сопротивление – $1,72 \cdot 10^{-8}$ Ом·м [17].

7. Структура медного покрытия должна быть мелкокристаллической, т.к. она в значительной степени определяет структуру осаждаемого на медь металлорезиста и его защитные свойства на операции травления меди с пробельных мест [17].

Значения функциональных характеристик медных покрытий в отверстиях печатных плат, обеспечивающие нормальное функционирование изделия, представлены в таблице 1.9.

Таблица 1.9 – Технологически значимые функциональные характеристики медных покрытий

Параметр	Значение	Ссылка
Равномерность покрытия, %	100	[70]
Минимальная толщина меди в отверстии, мкм	20	[148, 154]
Относительное удлинение, %	не менее 12–25	[75]

1.3.8. Основные дефекты при металлизации отверстий

Наиболее часто наблюдаемые дефекты при металлизации отверстий:

✓ кольцевые утончения меди (иногда кольцевые разрывы) в отверстиях в результате «воздушных пробок», препятствующих проникновению электролита в отверстия заготовок печатной платы [17];

✓ трещины в слое меди, которые появляются из-за выделяющихся при

металлизации газов (кислорода, водорода), из-за микрозагрязнений (рисунок 1.32а) [17];

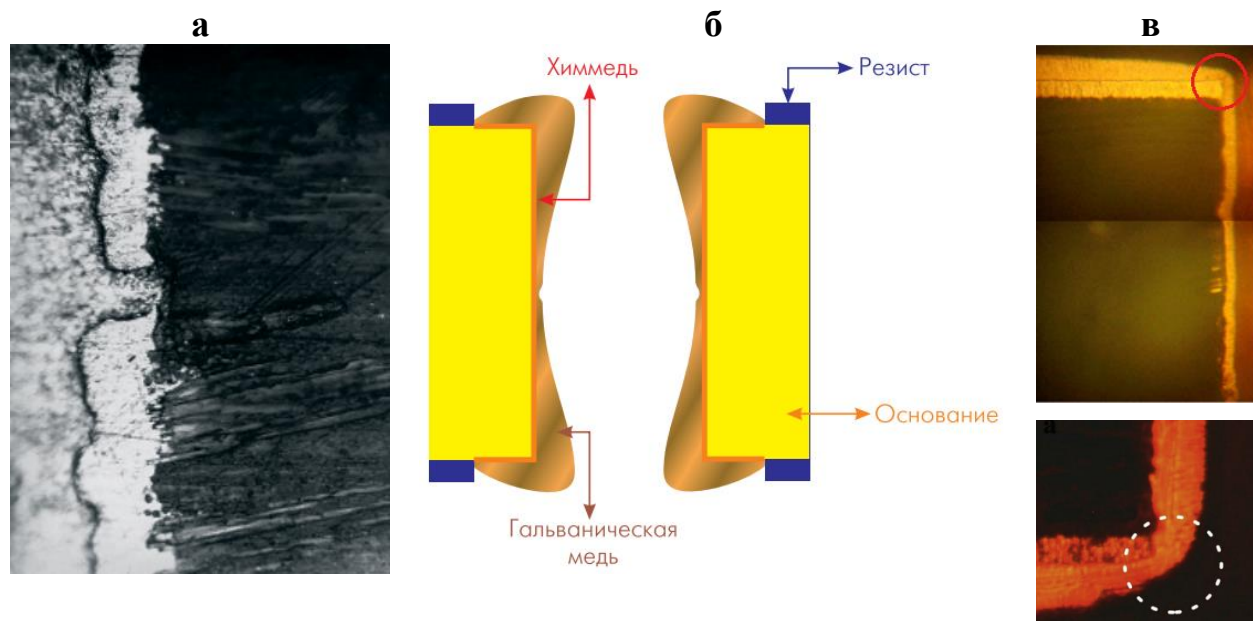


Рисунок 1.32 – Виды дефектов металлизированных отверстий: а) разрыв слоя металла в отверстии ПП [162]; б) эффект «собачья кость» [8]; в) эффект «угловое сглаживание» [163, 111]

✓ подгар – рыхлый осадок меди, возникающий при неправильно подобранных технологических режимах осаждения меди при большой плотности тока [17, 43];

✓ эффект «собачья кость» – избыточное нарастание металла на входе отверстия, являющийся следствием неравномерности распределения слоя гальванической меди по поверхности отверстия, сильнее проявляется на печатных платах с аспектным отношением (рисунок 1.32б) [17, 164];

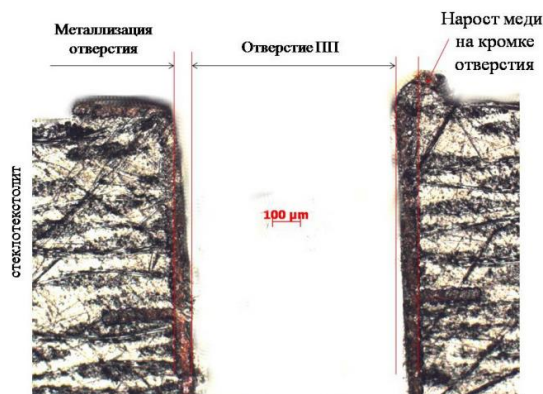
✓ эффект «угловое сглаживание» (рисунок 1.32в);

✓ разная толщина медного покрытия на поверхности и в отверстиях ПП из-за низкой рассеивающей способности электролита [17];

✓ точечная коррозия, отсутствие блеска, уменьшение пластичности осадка в результате загрязнения электролита органическими веществами: фоторезистами, продуктами разложения добавок и пр. [17].

Наиболее типичные виды брака при некачественном выполнении стадии сверления отверстий и предварительной подготовки поверхности диэлектрика к нанесению медного покрытий представлены на рисунке 1.33.

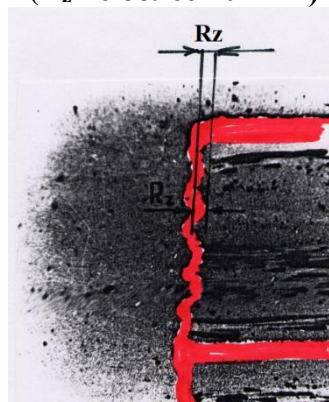
Заусенцы на входе и выходе отверстия



Причины:

- Затупившееся сверло
- Сколы на режущем инструменте
- Неудаленная стружка внутри пакета

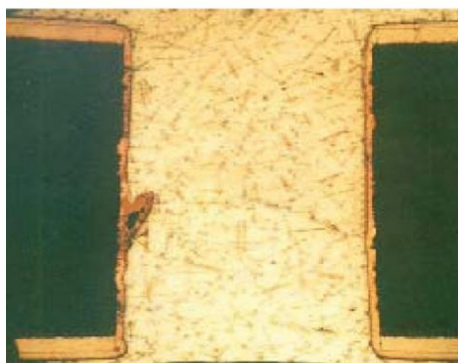
Шероховатость стенок отверстий (R_z не более 40 мкм)



Причины:

- Разогрев и оплавление эпоксидной смолы стеклотекстолита при сверлении с образованием на стенках эпоксидных пятен

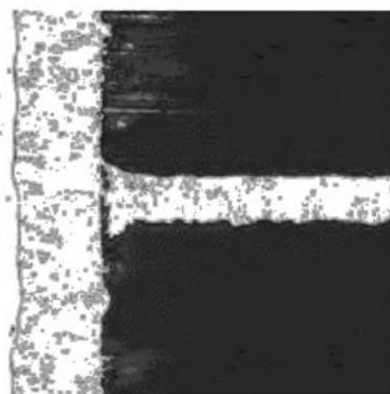
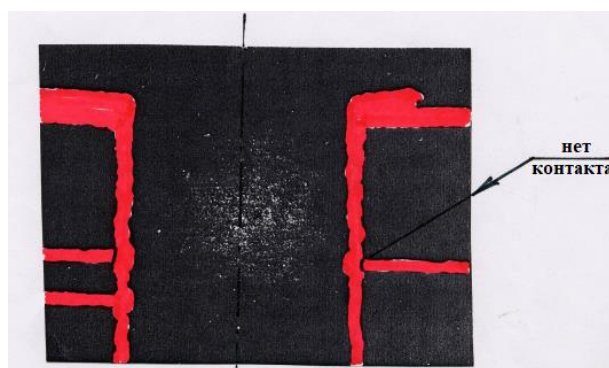
Наросты меди на стенках отверстий ППП



Причины:

Плохая очистка отверстий после сверления (остатки реагентов, пыли, наличие заусенцев)

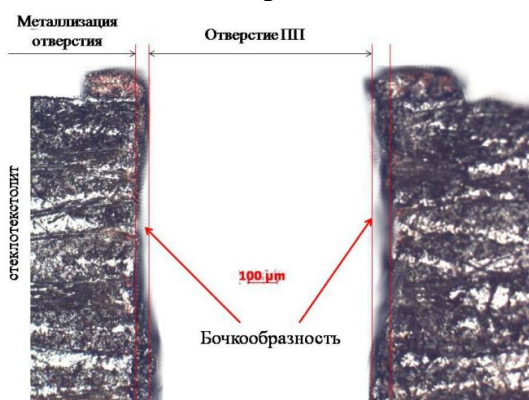
Нарушение контакта слоя металлизации с торцами внутренних контактных площадок отверстий МПП



Причины:

- Разогрев и оплавление эпоксидной смолы из-за несоблюдения режимов сверления и наволакивание смолы на торцы внутренних контактных площадок;
- Нарушение режимов и условий химического и гальванического осаждения меди.

Бочкообразность



Причины:

Металлизация разной толщины на стенках отверстия

1.3.9. Контроль толщины медного покрытия в отверстиях печатных плат

Контроль качества гальванического слоя меди осуществляется с помощью поперечных шлифов. Для получения чистой поверхности заготовки сначала шлиф подвергают шлифовке на абразивных кругах последовательно переходя от одной шкурки к другой с непрерывно уменьшающимися размерами абразивных частиц, а затем полировке с применением алмазных паст и водной суспензии окиси хрома [165].

При шлифовании тест-купона необходимо выдерживать перпендикулярность плоскости образца к плоскости шлифования, а срез выполнять точно по оси отверстия (рисунке 1.34), иначе неизбежно возникают ошибки в оценке толщины металлического покрытия [166].

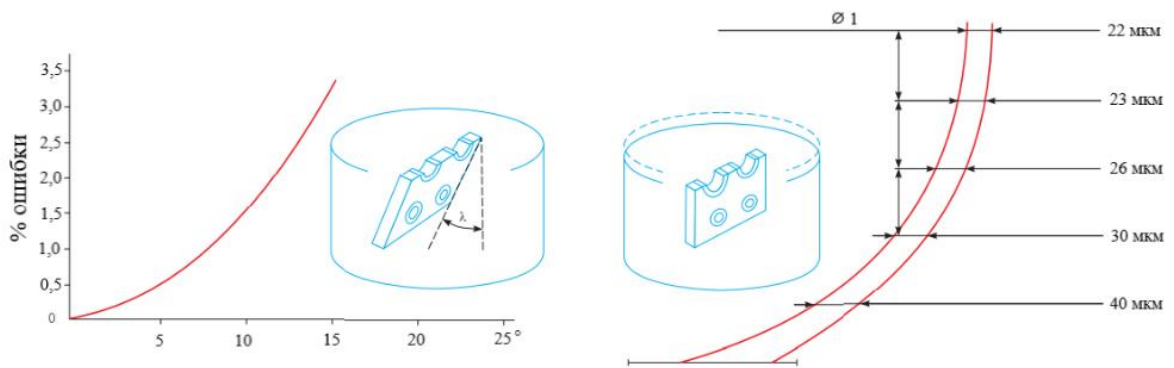


Рисунок 1.34 – Размер ошибки при отклонении от перпендикулярности сечения шлифа и несоосностью среза: λ – угол отклонения от перпендикуляра, ° [166]

Для оценки фактического распределения меди по покрываемой поверхности проводится металлографический анализ шлифа после металлизации заготовки печатной платы в соответствии с п. 5.2.9 ГОСТ 55744-2013 [152]. Для получения количественного значения распределения меди используются формулы 1.26 и 1.27 [26, 34, 72, 101, 146, 165, 167, 168]:

$$\text{Распределение} = \frac{(C + D)/2}{(A + B + E + F)/4} \cdot 100\% \quad (1.26)$$

$$\text{Распределение} = \frac{(G + H + C + D + I + J)/6}{(A + B + E + F)/4} \cdot 100\%, \quad (1.27)$$

где G, H, C, D, I, J – толщина медного покрытия внутри сквозного отверстия; A, B, E, F – толщина медного покрытия на поверхности ПП.

Расшифровка буквенных обозначений в формулах 1.26 и 1.27 представлена на рисунке 1.35.

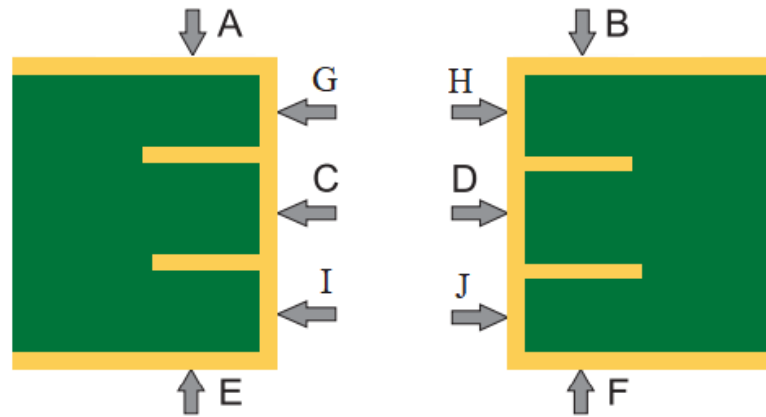


Рисунок 1.35 – Схематическое изображение поперечного шлифа сквозного отверстия ПП [34, 169]

1.4. Выводы из обзора литературы

1. С развитием электронной промышленности все более ужесточаются требования к качеству МПП, усложняется их конструкция и возрастает класс точности, т.е. снижается ширина дорожек ТПР, расстояние между краями соседних проводников, возрастает аспектное соотношение.

2. Требуемые технические характеристики ПП в значительной степени обеспечиваются равномерностью распределения электроосажденного медного покрытия в отверстиях и на поверхности ПП.

3. Для меднения отверстий современных МПП требуются высокотехнологичные электролиты, обладающие высокой РС, обеспечивающие равномерность медного покрытия при высоком значении аспектного соотношения ПП.

4. Современные зарубежные технологии меднения МПП базируются на применении сернокислого электролита, содержащего Cu^{2+} , H_2SO_4 , Cl^- с функциональными добавками, которые в литературе и на практике классифицируют, с учетом их назначения, как «ингибиторы», «выравниватели» и «ускорители».

5. В качестве добавок в сернокислый электролит меднения МПП целесообразно исследовать соединения следующих типов:

ингибиторы – высокомолекулярные полимерные соединения (полиэтиленгликоли, полипропиленгликоли со средней ММ более 1000 г/моль, поливиниловый спирт);

выравниватели – органические соединения с N-содержащими функциональными группами (производные фуксина, феназиновые красители, гетероциклические соединения, полиимидные соединения);

ускорители (они же блескообразователи) – органические соединения с S-содержащими функциональными группами (3-меркапто-1-пропансульфонат натрия, 3-(аминоиминометил)-тио)-1-пропансульфоновая кислота, метансульфоновая кислота, пара-толуолсульфоновая кислота, натриевая соль метанитробензолсульфокислоты).

6. Приведенные в литературе гипотезы о механизме действия добавок в сернокислый электролит меднения МПП противоречивы и не подкреплены экспериментальными данными.

Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1. Приготовление электролита

Для приготовления 1 литра рабочего раствора 100 г сульфата меди 5-водного разбавляли в 600 мл деминерализованной воды, добавляли 200 г серной кислоты (94%) с использованием водяного охлаждения ёмкости, далее последовательно растворяли 0,11 г хлорида натрия, необходимые добавки и доводили объем деминерализованной водой до 1 литра.

Свежеприготовленный базовый электролит меднения прорабатывали с медными анодами АМФ для удаления примесей пропусканием 2 А·ч/л электричества при катодной плотности тока (i) 2 А/дм², температуре (t) 25°С, механическом перемешивании на магнитной мешалке (750 об/мин). После чего вводились добавки.

В процессе работы были использованы реактивы и добавки, представленные в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Использованные реактивы и добавки

№	Наименование	Химическая формула	Категория чистоты	Стандарт
1	2	3	4	5
<i>Химическое меднение отверстий ПП</i>				
1	Серная кислота (ρ 1.83 г/см ³)	H ₂ SO ₄	хч	ГОСТ 4204-77 изм. 1.2
2	Перекись водорода (37%)	H ₂ O ₂	медицинская	ГОСТ 177-88
3	Соляная кислота (ρ 1.18 г/см ³)	HCl	хч	ГОСТ 3118-77
4	Формалин марки ФМ	CH ₂ O·H ₂ O·CH ₃ OH	техн	ГОСТ 1625-2016
5	Композиции для химического меднения отверстий МПП, применяемые в зарубежной технологии Perfecto (J-КЕМ)	РАС 715, РМЕ 720, РPD 730, РОА 735, PAR 745-Aplus, PAR 745-R, PEC 670M, PEC 670A, PEC 670B		
<i>Электрохимическая металлизация отверстий ПП</i>				
1	Медь сернокислая пятиводная	CuSO ₄ ·5H ₂ O	хч	ГОСТ 4165-78
2	Серная кислота (ρ 1.83 г/см ³)	H ₂ SO ₄	хч	ГОСТ 4204-77 изм. 1.2
3	Натрий хлористый	NaCl	хч	ГОСТ 4233-77
4	Полиэтиленгликоль 400	C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1}	тех	ТУ 2226-074-05766801-2006

Окончание табл. 2.1

Продолжение табл. 2.1

1	2	3	4	5
5	Полиэтиленгликоль 1000		$\overline{MM} = 970$ (BDLpharm, China)	ТУ 20.16.40- 007-71150986- 2019
6	Полиэтиленгликоль 1500		ч	СТП ТУ КОМП 1-771-17
7	Полиэтиленгликоль 4000		ч	ТУ 2483-008- 71150986-2006 с изм. 1-4
8	Полиэтиленгликоль 8000		$\overline{MM} = 8015$ (BDLpharm, China)	CAS 25322-68-3
9	Полиэтиленгликоль 10000		$\overline{MM} =$ 10000~10100 (BDLpharm, China)	CAS 25322-68-3
10	Полипропиленгликоль 1000	$HO(C_3H_6O)_nH$	Alfa Aesar, Germany	CAS 25322-69-4
11	Полипропиленгликоль 1500	$HO(C_3H_6O)_nH$	Alfa Aesar, Germany	CAS 25322-69-4
12	Поливиниловый спирт, 16/1	CH_2CHOH	техн	ГОСТ 10779-78
13	N- (4- (бис (4- (диметиламино) фенил) метилен) циклогекса-2,5- диен-1-илиден) метанаминий хлорид	$C_{24}H_{28}N_3Cl$	чда	ТУ 6-09-4119-75
14	3,6-диамино-2,7-диметил-10- фенилфеназинхлоргидрат	$C_{20}H_{19}N_4Cl$	чда	МРТУ 6-09- 4029-76
15	Бис-(п-диэтиламино) трифенилангидрокарбинола оксалат	$C_{27}H_{34}N_2O_4S$	чда	ТУ6-09-4278-88
16	2-диэтиламино-3,6-диметил- 9-фенилфеназоний-7-азо-4'- диметиланилин хлористый, 67%	$C_{30}H_{31}ClN_6$	dye content 67% (Sigma–Aldrich, Germany)	CAS 2869-83
17	Полиэтиленимин (M_w 2500 г/моль, разветвленный)	$[CH_2CH_2NH]_n$	Sigma–Aldrich, Germany	CAS 25987-06-8
18	3-меркапто-1- пропансульфонат натрия, 90%	$C_{34}H_{17}NaO_3S_2$	purity 90% (Sigma–Aldrich, Germany)	CAS 17636-10-1
19	3-(аминоиминометил)-тио)-1- пропансульфоная кислота	$C_4H_{10}N_2O_3S_2$	purity 98% (100Ton, China)	CAS 21668-81-5

Окончание табл. 2.1

Продолжение табл. 2.1

1	2	3	4	5
20	Метансульфоновая кислота	$\text{CH}_4\text{O}_3\text{S}$	Extra pure 99% (Acros Organics, Belgium)	CAS 75-75-2
21	Пара-толуолсульфоновая кислота	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	pure 97,5% (Acros Organics, Belgium)	CAS 104-15-4
22	Натриевая соль мета-нитробензолсульфонокислоты	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{SO}_3\text{Na}$	чда	ТУ 6-036-00204197-416-92
23	2-сульфанилуксусная кислота	HSCH_2COOH	pure 80% (Panreac/Applic hem GmbH, Germany)	CAS 7631-86-9
24	Натрий N,N-диэтилдитиокарбамат 3-водный	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NNaS}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	ч	ГОСТ 8864-71
25	Композиции для гальванического меднения отверстий МПП, применяемые в зарубежной технологии Cupracid TP3 (Atotech)	Cupracid TP3 Supressor, Cupracid TP3 Corrector, Cupracid TP3 Brightener		
<i>Химическое никелирование</i>				
1	Никель хлористый шестиводный	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	хч	ГОСТ 4038-79
2	Натрий фосфорноватистокислый одноводный	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	чда	ГОСТ 200-76
3	Аммоний хлористый	NH_4Cl	чда	ГОСТ 3773-72
4	Натрий лимоннокислый пятиводный	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	ч	ГОСТ 22280-76
<i>Гальванопластика</i>				
1	Медь сернокислая пятиводная	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	чда	ГОСТ 4165-78
2	Серная кислота (ρ 1.83 г/см ³)	H_2SO_4	хч	ГОСТ 4204-77 изм. 1.2
3	Натрий хлористый	NaCl	хч	ГОСТ 4233-77
4	Добавки к в сульфатный электролит меднения (НПП «СЭМ.М»)	ЦКН 72, ЦКН-73		
<i>Травление поперечных шлифов тест-купонов</i>				
1	Аммиак водный (ρ 0.9 г/см ³)	NH_4OH	осч	ГОСТ 24147-80 изм. 1-3
2	Перекись водорода (37%)	H_2O_2	медицинская	ГОСТ 177-88

2.2. Определение рассеивающей способности электролита

Рассеивающую способность электролита определяли двумя методами: методом Херинга-Блюма и методом поперечных шлифов тест-купонов ПШ с отверстиями.

Метод Херинга-Блюма

Ячейка Херинга-Блюма (рисунок 2.1) представляет собой сосуд прямоугольного сечения, в котором между двумя плоскими медными катодами на различном удалении от каждого из них помещен пластинчатый медный анод.

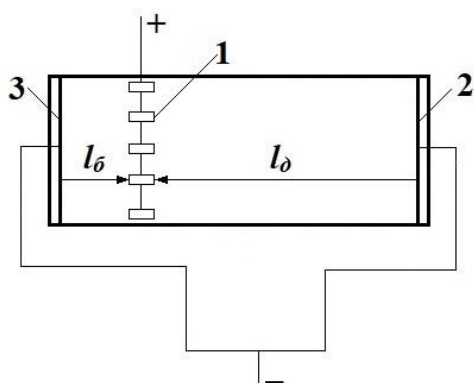


Рисунок 2.1 – Ячейка Херинга-Блюма:

1 – анод; 2 – дальний катод;

3 – ближний катод;

$l_б$ – расстояние от анода до ближнего катода;

$l_д$ – расстояние от анода до дальнего катода

В такой ячейке моделируется разноудаленность отдельных участков покрываемой поверхности от анодов, как, например, участков отверстий печатных плат при их гальваническом меднении. В ячейке Херинга-Блюма ближний катод в 4 раза ближе к аноду, чем дальний, поэтому на пути к дальнему катоду падение напряжения по закону Ома больше также в 4 раза. Чем выше РС электролита, тем меньше будет разница в привесе на ближнем и дальнем катодах после электроосаждения, что учитывается в формуле 2.1 расчета РС:

$$PC = \frac{K-M}{K-1} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

где $K = \frac{l_д}{l_б} = \frac{4}{1}$ – первичное распределение, выраженное отношением расстояний от анода до дальнего и ближнего катодов, $M = \frac{m_д}{m_б}$ – вторичное, фактическое, распределение металла, выраженное отношением масс металла, выделившихся на ближнем $m_б$ и дальнем $m_д$ катодах [170]. Электролиз проводился при i 1 А/дм² и продолжительности процесса (τ) 60 мин. Погрешность измерений РС по данной методике составляла ± 3 %.

Метод поперечных шлифов

При оценке рассеивающей способности электролита этим способом в качестве образцов для нанесения покрытия применяли тест-купоны – пластины фольгированного диэлектрика (стеклотекстолита) FR-4 толщиной 1,5 мм (толщина медной фольги 18 мкм) с набором отверстий различного диаметра от 0,2 до 0,8 мм (рисунок 2.2а), широко используемые в производстве печатных плат для контроля качества. Наименьшее из отверстий, в котором оценивали распределение покрытия, отвечало аспектному отношению 7,5:1 и имело диаметр 0,2 мм.

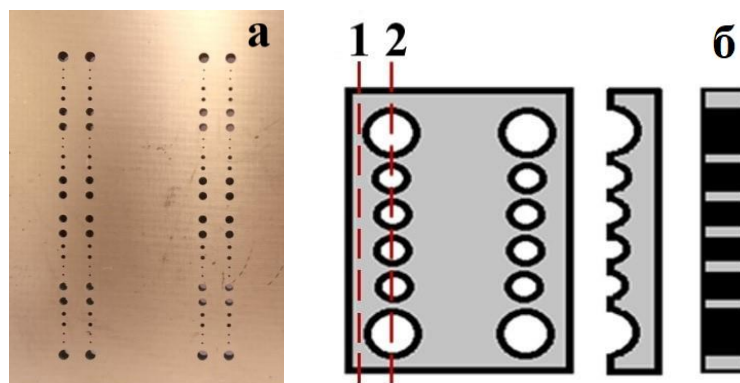


Рисунок 2.2 – а) тест-купон; б) тест-купон в разрезе, где 1 – линии разреза, 2 – линия, проходящая через центр отверстий

Поверхность отверстий в тест-купонах не является токопроводящей, поэтому перед электроосаждением меди на их поверхность предварительно наносили тонкий слой химической меди (1–3 мкм) по используемой в настоящее время рядом отечественных производителей технологии Perfekto (таблица 2.2).

После каждой стадии (за исключением стадии преактивации) образец промывали дистиллированной водой.

Гальваническое меднение тест-купонов проводили с сохранением режима осаждения, используемого в настоящее время на заводах: i 2 А/дм², τ рассчитывали с учетом требуемой толщины покрытия (25 мкм), t электролита поддерживали в пределах $25 \pm 3^\circ\text{C}$, а перемешивание осуществляли с помощью покачивания катодной штанги, совершающей возвратно-поступательные движения со средней скоростью 0,9 м/мин, частотой $0,35\text{c}^{-1}$ и амплитудой 1,1 см (рисунок 2.3). Анодами служили медные пластины с содержанием фосфора 0,04–0,06%. Непосредственно

перед электроосаждением меди химическое медное покрытие активировали в 10% H_2SO_4 в течение 15 с.

Таблица 2.2 – Стадии, составы растворов и режимные параметры стадий химического меднения

Название стадии	Использованные продукты и реактивы (на 1 л раствора)	t , °C	τ , мин	Перемешивание
Обезжиривание	– 30 мл PAC 715 – 970 мл H_2O	50–55	5–10	Механическое
Микротравление	– 750 мл H_2O – 105 мл H_2SO_4 (96%) – 48 мл PME 720 – 100 мл H_2O_2	20–35	1–3	Механическое
Преактивация	– 700 мл H_2O – 230 г PPD 730 – 45 мл HCl (37%)	20–45	0,5–1,0	Механическое
Активация	– 650 мл H_2O – 10 мл POA 735 – 240 г PPD 730 – 45 мл HCl (37%)	40–45	5–10	Механическое
Ускорение (акселерация)	– 800 мл H_2O – 100 мл PAR 745-Plus – 100 мл PAR 745-R	18–24	3–5	Механическое
Химическое меднение	– 800 мл H_2O – 60 мл PEC 670A – 30 мл PEC 670B – 120 мл PEC 670M – 5 мл формалин (37%) (непосредственно перед меднением)	20–35	20	Барботаж

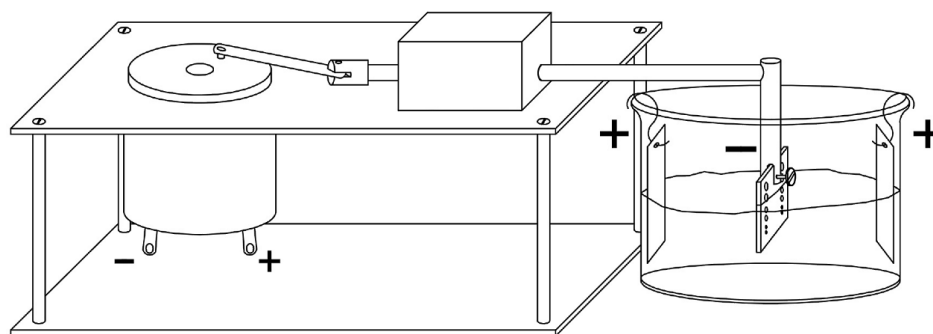


Рисунок 2.3 – Схема установки для меднения тест-купонов с качающейся катодной штангой

Для изготовления шлифов тест-купон после электроосаждения меди

разрезали по линии разреза 1 (рисунок 2.2б) и закрепляли в форме для заливки перпендикулярно поверхности дна формы. Далее форму заливали эпоксидной смолой с отвердителем (3D Opti) в отношении 2,5:1 и встряхивали для заполнения смолой сквозных отверстий. Для отверждения заливки её выдерживали 24 часа при температуре 18–22°C и затем еще 24 часа – в сушильном шкафу при температуре 40–70°C. Для получения шлифа проводили 6-ступенчатую обработку образца на шлифовальном круге зернистостью от 400 до 2000 до достижения линии 2 (рисунок 2.2б), проходящей через центры отверстий тест-купона. Затем образец полировали на круге из фетра с полировальной пастой ГОИ № 2 (тонкая: 74% оксида хрома, 26% связующее вещество и вспомогательные вещества). Последующее травление проводили для выявления границ покрытий и удаления нанесённой при шлифовании и полировке меди. Состав раствора травления (мл): 25% NH₄OH 10, 37% H₂O₂ 1, вода дистиллированная 10 [167, 171].

Поверхность изготовленного шлифа исследовали и фотографировали на металлографическом микроскопе МЕТАМ РВ-21 (ЛОМО, РФ) с помощью цифровой камеры M1400 PLUS (Levenhuk, США) при увеличении x500. С помощью встроенной масштабной линейки в программном обеспечении камеры по полученным фотографиям определяли толщину покрытий. Поскольку при выбранном увеличении невозможно в одном кадре охватить целиком все отверстие, изображение отверстия на рисунках компоновали из шести частей: 4 части у краев отверстия и 2 части в середине отверстия.

Количественно распределение покрытия в отверстиях ПП оценивали по известным уравнениям PC₂ и PC₆, используемым зарубежными и отечественными разработчиками и производителями ПП [26, 34, 72, 101, 146, 166, 168, 169].

$$PC_2 = \frac{(B_3 + B_4)/2}{(S_1 + S_2 + S_3 + S_4)/4} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

$$PC_6 = \frac{(B_1 + B_2 + B_3 + B_4 + B_5 + B_6)/6}{(S_1 + S_2 + S_3 + S_4)/4} \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

где PC₂ учитывает толщину покрытия в двух точках шлифа на одном уровне в середине отверстия B₃, B₄ и в 4-х точках на поверхности ПП S₁–S₄ (в 2-х

позициях). PC_6 учитывает распределение покрытия в 6 точках на 3-х уровнях внутри отверстия (B_1 – B_6) и в 4-х точках на поверхности ПП (рисунок 2.4). Среднюю толщину покрытия в центре отверстия обозначали как δ_{\perp} , на поверхности ПП – $\delta_{||}$.

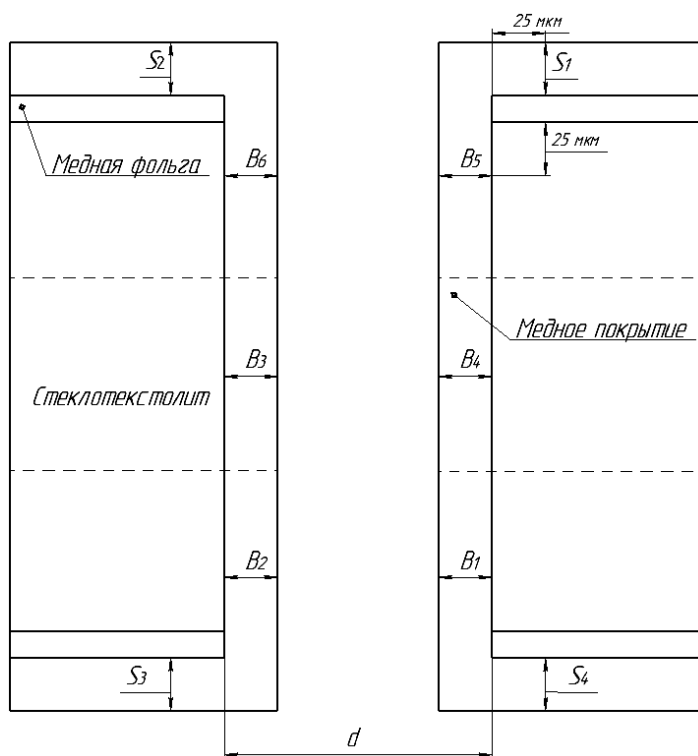


Рисунок 2.4 – Схематическое изображение поперечного шлифа отверстия тест-кулона: d – диаметр сквозного отверстия ПП

2.3. Исследование микрорассеивающей способности электролита

При исследовании микрорассеивающей способности электролита образцами служили медные пластины с регулярным микропрофилем треугольной формы (ширина 110 мкм, высота 57 мкм), высота которого сопоставима с толщиной диффузионного слоя (рисунок 2.5а). Такой микропрофиль моделирует неравнодоступность в диффузионном отношении отдельных участков покрываемой поверхности для участников электрохимической реакции. С учетом большого количества экспериментов и, следовательно, большой потребности в дефицитных образцах была разработана методика (таблица 2.3) их изготовления методом гальванопластического копирования поверхности имеющегося

никелевого микропрофиля с микровпадинами (рисунок 2.5б). После получения гальванопластической копии на ее поверхность осаждали тонкий барьерный слой химического никеля, чтобы разделить медь основы от осаждаемого (исследуемого) медного покрытия.

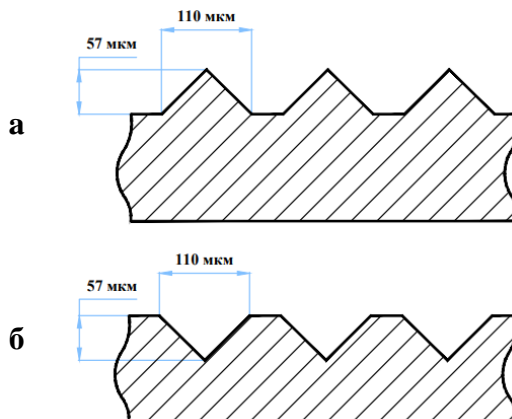


Рисунок 2.5 – Схематическое изображение регулярного микрорельефа: а) медная гальванопластическая копия; б) никелевая матрица

Непосредственно перед последующим электроосаждением меди в исследуемом электролите поверхность барьерного никелевого покрытия активировалась в растворе соляной кислоты (50 г/л) [172].

Гальваническое меднение полученных образцов проводилось в исследуемом электролите при $i \approx 2 \text{ А/дм}^2$ в течение 22 мин при механическом перемешивании и t электролита 20–25°C. Средняя толщина осаждаемого в этих условиях покрытия составляла $\sim 10 \text{ мкм}$.

Выравнивающую способность электролита оценивали как отношение толщин медного покрытия в основании и на вершине выступа образца (формула 2.4):

$$P = \delta_v / \delta_\Lambda, \quad (2.4)$$

где δ_v — толщина меди на основании выступа; δ_Λ — толщина меди на вершине выступа.

Если $P > 1$, имеет место положительное выравнивание; в случае $P < 1$ — отрицательное выравнивание (антивыравнивание). Равенство $P = 1$ отвечает т.н. нулевому выравниванию, т.е. равномерному по толщине покрытию на сложнопрофилированной поверхности [87].

Таблица 2.3 – Стадии процесса изготовления медной копии микропрофиля

№ п/п	Стадия	Электролит, г/л	Параметры процесса
1	Хроматная пассивация никелевого профиля	$K_2Cr_2O_7$ 50 [173]	t 20–25°C pH 3 τ 10 мин механическое перемешивание
2	Получение гальванопластической медной копии	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 180–220 H_2SO_4 (96 %) 60–80 NaCl 40–60 мг/л Блескообразователь ЦКН 72 4–8 мл/л Выравниватель ЦКН-73 0,5–2 мл/л [174]	t 20–25°C i 4 А/дм ² τ 135 мин δ 120 мкм барботажа
3	Активация поверхности медного микропрофиля	H_2SO_4 10% [172]	t 20–25°C τ 30 с механическое перемешивание
4	Осаждение химического барьерного никелевого покрытия (δ 2 мкм)	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 20–50 гипофосфит натрия 10–15 NH_4Cl 35–55 Натрий лимоннокислый 35–55 [172]	t 78–88°C pH 7,5–9 τ 10–12 мин механическое перемешивание

2.4. Исследование микрорельефа поверхности покрытий

Микрорельеф поверхности покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Quatro C (Thermo Fisher Scientific, США). Фотографии были получены в глубоком вакууме при напряжении для разгона луча электронов 10 кВ. Состав покрытия определялся с помощью энергодисперсионного анализатора (EDX).

2.5. Определение блеска покрытий

Блеск медного покрытия измерялся с помощью блескомера «480» (Elcometer, Великобритания) под углом 60° и оценивался с использованием шкалы GU (Gloss Unit) [175]. Измерение блеска покрытий проводилось на плоских медненных образцах фольгированного диэлектрика FR-4 размером 20x20 мм, не

менее 5 раз для каждого образца. Величина блеска исходной медной фольги на фольгированном диэлектрике составляла 70–85 GU. Погрешность измерений блеска покрытий составляла $\pm 0,2\%$.

2.6. Поляризационные исследования

2.6.1. Катодные поляризационные кривые

Поляризационные катодные кривые были получены в потенциостатическом режиме (шаг 20 мВ/с) с помощью потенциостата IPC-Pro MF (Вольта, РФ) в термостатированной трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод. В качестве рабочего электрода – образец из медной фольги площадью 1 см² с нанесенным гальваническим медным покрытием толщиной 10 мкм из электролита (г/л): CuSO₄·5H₂O 100; H₂SO₄ (96%) 200; NaCl 0,11. Все исследования проводились при температуре электролита 25°C.

2.6.2. Хронопотенцио- и хроноамперограммы

Хронопотенцио- и хроноамперограммы получали с помощью потенциостата-гальваностата Р-40Х (Electro Chemical Instruments, РФ) с термостатированной трехэлектродной электрохимической ячейкой с использованием установки с вращающимся дисковым электродом (ВДЭ) ВЭД-06 (Вольта, РФ). Рабочим электродом, электродом сравнения и противоэлектродом служили вращающийся дисковый электрод в виде стержня с рабочей поверхностью из платины (Ø диска 1,2 мм), хлоридсеребряный электрод и платиновый электрод соответственно. Для заполнения соляного мостика использовался раствор 5% K₂SO₄. Органические добавки вводились через каждые 100 сек. На платиновый рабочий электрод перед снятием хронопотенцио- и хроноамперограмм наносился слой меди толщиной 10 мкм при плотности тока 2

А/дм² из электролита (г/л): CuSO₄·5H₂O 100; H₂SO₄ (96 %) 200; NaCl 0,11. Хронопотенциограммы снималась в гальваностатическом режиме при плотности тока 2 А/дм² и скоростях вращения рабочего электрода 1000 и 2500 об/мин. Хроноамперограммы снималась в потенциостатическом режиме при потенциале 23 мВ (с.в.э), соответствующем плотности тока 2 А/дм² и скоростях вращения рабочего электрода 1000 и 2500 об/мин.

2.7. Эллипсометрические исследования

Для определения толщины поверхностных пленок с помощью эллипсометра SEN research 4.0 SER 800 (Sentech, Германия) с быстродействующим монохроматором получали зависимости значений эллипсометрических параметров Ψ и Δ от длины волны в спектральном диапазоне от 240 до 1000 нм при угле гониометра 70°. Параметры Ψ и Δ называются эллипсометрическими параметрами (или эллипсометрическими углами) и являются измеряемыми в эксперименте величинами. Физический смысл параметров: $\text{tg } \Psi$ показывает отношение амплитуд коэффициентов отражения для р- и s- волн, а параметр Δ равен разности между фазовыми скачками этих волн при отражении.

Исследования проводили в специальной фторопластовой ячейке (рисунок 2.6). На дне ячейки располагали медный образец с токоподводом. Параллельно образцу располагался П-образный анод. Измерения проводили в фоновом электролите, не содержащем медь, а также содержащем органические добавки по отдельности и в различных их сочетаниях. Измерение толщины адсорбционных пленок проводили в отсутствие поляризации и при напряжении на ячейке 0,5 и 1,0 В.

Для расчетов использовали трехслойную математическую модель, включающую слой Таук-Лоренца (медная основа), Друде-Лоренца (адсорбционный слой) и верхний абстрактный водный (файловый / File layer) слой. Параметры модели (толщина d , показатель преломления n_2) по измеренным значениям Ψ и Δ (т.н. называемая обратная задача эллипсометрии) вычисляли с помощью

программного обеспечения прибора в соответствии с подобранной математической моделью. Результат считался действительным, если параметры физической модели соответствовали математической модели [176].

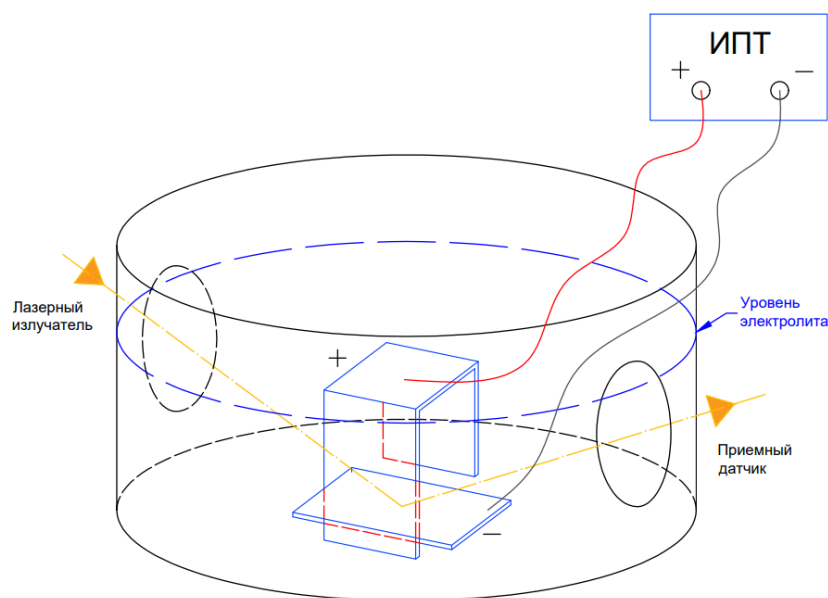


Рисунок 2.6 – Ячейка для эллипсометрических измерений in situ

Математическая модель подбиралась таким образом, чтобы при расчете эллипсометрических параметров погрешность измерения была минимальной (спектры измеренных Ψ и Δ совпадали с теоретическими значениями подобранной модели).

2.8. Определение относительного удлинения медного покрытия

Определение относительного удлинения покрытий проводили в соответствии с п. 5.3.1 ГОСТ 55744-2013 [152].

Образцами служили полученные нами электроосаждением из исследуемого электролита меди (при i 2 А/дм², t 25±3°С) прямоугольные полоски меди размерами 13x150 мм толщиной 50 мкм. Осаждение покрытия проводили на пластину из нержавеющей стали, далее осторожно снимали медь с пластины и разрезали снятый слой на образцы необходимого размера. Перед испытаниями на растяжение проводили сушку образцов при температуре 125±5°С в течение 4–6 ч, затем образцы охлаждали до комнатной температуры.

Образец помещали в зажимы универсальной испытательной тест-машины AGS-50kNXD (Shimadzu, Япония), после чего измеряли длину базы – длина полоски образца между зажимами, ширину и толщину, вводили полученные размеры в поле программного обеспечения TRAPEZIUM X «размер образца». Растяжение проводили в автоматическом режиме со скоростью 1 мм/мин.

Относительное удлинение δ рассчитывалось по формуле (2.5):

$$\delta = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \cdot 100, \quad (2.5)$$

где l_1 – длина образца после разрыва, мм; l_0 – начальная длина образца, мм.

Испытание считалось успешным, если относительное удлинение образца составляло не менее 12%.

2.9. Аналитическое определение концентрации компонентов электролита

2.9.1. Определение концентрации Cu^{2+}

Суть метода: *титрование ионов Cu^{2+} в аммиачной среде трилоном Б в присутствии мурексида.*

1. 10 мл анализируемого раствора разбавляли в мерной колбе водой до 250 мл.

2. В коническую колбу емкостью 250 мл отбирали аликвоту 10 мл, добавляли 50 мл воды и около 5 мл аммиака (12% NH_4OH) до появления синей окраски аммиаката меди.

3. Добавляли 0,5 г индикатора мурексида и хорошо перемешивали.

4. Титровали 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.

2.9.2. Определение концентрации серной кислоты

Суть метода: *кислотно-основное титрование*.

1. С помощью пипетки помещали 5 мл анализируемого раствора в коническую колбу на 250 мл.
2. Добавляли 50 мл деионизированной воды.
3. Добавляли несколько капель метилоранжа (0,1% водный раствор).
4. Титровали 0,1н раствором гидроксида натрия до желтой-оранжевой конечной окраски.

Расчет:

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

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

2.9.3. Определение концентрации хлор-ионов

Концентрацию хлор-ионов определяли на рН-метре-иономере ИТАН (Томьяналит, РФ) с помощью ионселективного электрода на хлор-ионы ЭЛИС-131 С1. Концентрация определяемого иона в анализируемом растворе определяли по градуировочному графику. Для этого готовили серию стандартных растворов с различными концентрациями хлор-ионов и проводили измерения потенциала в этих растворах. В подготовленную пробу помещали термодатчик, комбинированный электрод ЭСК-10317/7 К80.1 и ионселективный электрод. Определение концентрации проводили при постоянном перемешивании пробы на магнитной мешалке. По окончании измерений на дисплее отображались значения потенциала электрода, температуры раствора и единичный результат анализа, рассчитанный по градуировочному графику. Концентрацию хлор-ионов рассчитывали как среднеарифметическое трех измерений в анализируемой пробе.

2.9.4. Определение содержания органических добавок

Определение содержания органических добавок проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) с помощью установки CVS 797 (Metrohm, Швейцария).

В ЦВА на рабочий электрод накладывают потенциал, изменяющийся во времени по линейному закону в пределах выбранных значений, при которых на электроде не происходит побочных процессов. Регистрируется зависимость тока, протекающего на рабочем электроде, от линейно изменяющегося потенциала. Выходным сигналом является вольтамперная кривая. Потенциостат создает развертку, при которой потенциал достигает отрицательных значений и на платиновом электроде осаждается медь. Далее развертка меняет свое направление, при более положительных потенциалах на вольтамперограмме появляется кривая анодного тока, соответствующая электрохимическому растворению осажденной ранее меди. Площадь под кривой растворения на вольтамперограмме соответствует массе осадка, осажденного в катодном цикле, и пропорциональна средней скорости осаждения металла.

Органические добавки влияют на скорость осаждения металла. Если добавка ингибирует катодный процесс, то площадь под кривой уменьшается, если ускоряет – площадь под кривой растет [177].

Измерения проводились в трехэлектродной ячейке. Рабочим электродом, электродом сравнения и противoeлектродом служили вращающийся дисковый электрод с рабочей поверхностью диска из платины (\varnothing диска 2 мм), хлоридсеребряный электрод и платиновый электрод соответственно. Скорость вращения электрода ≈ 2500 об/мин.

Для построения калибровочных графиков (зависимостей скорости осаждения металла от концентрации добавки) добавки вводились в электролит состава (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100; H_2SO_4 (96%) 200; NaCl 0,11. С учетом полученной для конкретных условий скорости процесса осаждения металла по калибровочной кривой определяли концентрацию добавки.

2.10. Тестирование электролита в угловой ячейке Хулла

Определение диапазона рабочих плотностей тока, при которых возможно получение качественных блестящих медных покрытий из исследуемых электролитов, проводилось в угловой ячейке Хулла ЯУ-270 (рисунок 2.7).

В качестве катода и анода использовались пластины из меди марки АМФ. Электролиз проводили при силе тока 2 А в течение 10 мин, температуре электролита 25°C. Качество получаемых покрытий оценивалось визуально.

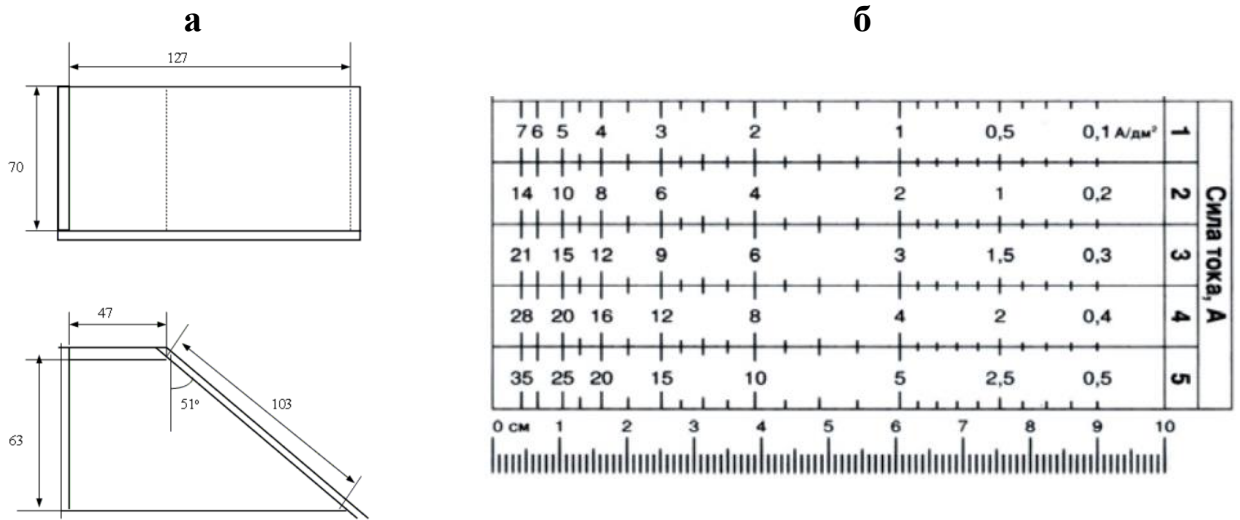


Рисунок 2.7 – а) ячейка Хулла; б) распределение плотностей тока на катоде [175]

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Описание объектов исследования

С учетом литературных сведений и опыта практического применения отечественными производителями в качестве базового электролита для разработки технологии меднения отверстий МПП был выбран сернокислый электролит, содержащий Cu^{2+} , H_2SO_4 и Cl^- .

Для повышения РС электролита с целью обеспечения равномерности по толщине покрытия в сернокислый электролит вводят органические добавки, т.к. только при достаточно высокой РС электролита можно обеспечить выполнение требований по равномерности покрытия как внутри сквозных отверстий, так и на поверхности ПП. Речь идет о макрорассеивающей способности электролита, поскольку диаметры даже самых малых отверстий современных ПП (200 мкм) в несколько раз больше реализующейся в данном процессе эффективной толщины диффузионного слоя (в худшем случае – не более 50–70 мкм).

Микрорассеивающая (выравнивающая) способность электролита также важна, поскольку от нее зависят шероховатость и блеск покрытий, которые влияют на качество последующих финишных покрытий на контактных площадках ТПР.

Органические добавки в сернокислый электролит меднения МПП в литературе и на практике классифицируют, с учетом *предполагаемого* механизма действия, как «ингибиторы», «выравниватели» и «ускорители».

На рисунке 3.1 нами схематически изображен один из наиболее вероятных механизмов действия добавок.

В качестве ингибирующей добавки используются полимерные соединения, большие молекулы которых, адсорбируясь на покрываемой поверхности и, образуя барьер для проникновения ионов меди, ингибируют процесс осаждения меди, что способствует формированию более плотных мелкокристаллических осадков.

В качестве выравнивателей используются неионогенные или

катионоактивные ПАВ, содержащие атом азота с положительным зарядом. Предполагается, что, благодаря этому, данные соединения электростатически адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности катода, причем преимущественно на участках с большей концентрацией силовых линий электрического поля, т.е. на выступающих частях катода – на входе в отверстие ПП. Адсорбция выравнивателя создает на этих участках дополнительное локальное подавление осаждения металла, способствуя равномерности покрытия по толщине в областях с более низкой и более высокой плотностью тока.

Следует отметить, что в области технологий ПП термин «выравниватель» применяется к добавке, которая работает на макроуровне (по вышеописанному механизму), в отличие от принятого в электрохимии термина «выравниватель», обозначающего добавку, влияющую на микрорасеивающую способность электролита, обеспечивающую выравнивание микропрофиля в процессе электроосаждения покрытия.

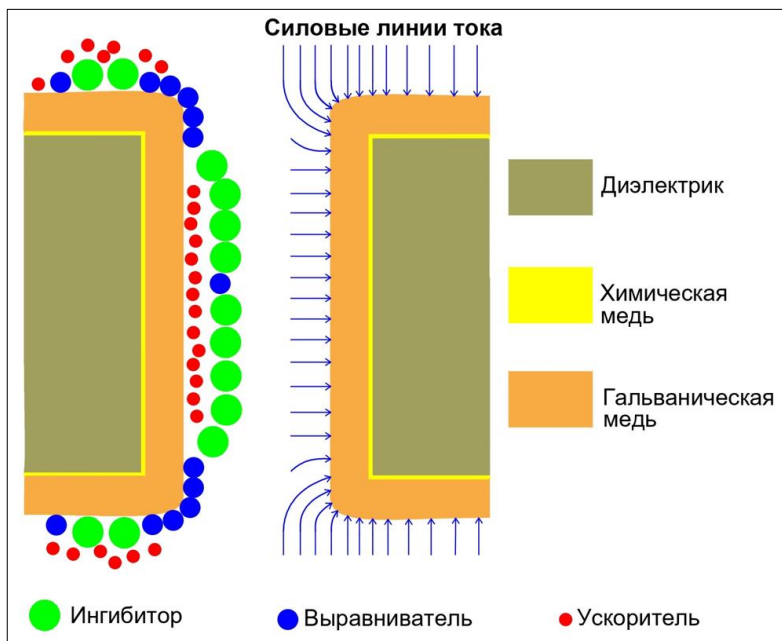


Рисунок 3.1 – Схематическое изображение адсорбции добавок

Ускоряющие добавки, в качестве которых используют серосодержащие органические соединения, как предполагается, концентрируются, главным образом, на удаленных от анода участках профиля, где практически отсутствует выравниватель, т.е. в середине отверстий ПП. Предполагается, что за счет конкурентной адсорбции ускоритель вытесняет адсорбированный ингибитор и

облегчает осаждение меди на этих участках поверхности отверстий. Кроме того, эти добавки работают также и на микроуровне, т.е. в пределах диффузионного слоя, и, выравнивая микропрофиль по адсорбционно-диффузионному механизму, обеспечивают блеск покрытий, в связи с чем в практике производства ПП их также называют ускорителями-блескообразователями.

С целью уточнения механизма действия функциональных добавок и установления наиболее подходящих из них было исследовано влияние ряда органических добавок на скорости и потенциалы процесса восстановления меди, а также рассеивающую и микрорассеивающую способности электролита.

В качестве добавки-ингибитора были выбраны макромолекулярные соединения – полиэтиленгликоли с ММ 400, 1000, 1500, 4000, 8000 г/моль, полипропиленгликоли, поливиниловый спирт (ПВС) и др. В качестве добавки-выравнивателя был исследован ряд азотсодержащих органических соединений: полиэтиленимин (Mw 25000 г/моль разветвленный, далее B^1), 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилин хлористый (далее B^2), N-(4-(бис(4-(диметиламино) фенил) метилен) циклогекса-2,5-диен-1-илиден) метанаминий хлорид (далее B^3), 3,6-диамино-2,7-диметил-10-фенилфеназинхлоргидрат (далее B^4), бис-(п-диэтиламино) трифенилангидрокарбинола оксалат (далее B^5) и др., а ускорителя – серусодержащие органические соединения: 3-меркапто-1-пропансульфонат натрия (далее U^1), 3-(аминоиминометил)-тио)-1-пропансульфоновая кислота (далее U^2), метансульфоновая кислота (далее U^3), пара-толуолсульфоновая кислота (далее U^4), натриевая соль мета-нитробензолсульфокислоты (далее U^5), 2-сульфанилуксусная кислота (далее U^6), натрий N,N-диэтилдитиокарбамат 3-водный (далее U^7) и др.

В качестве объекта сравнения была выбрана применявшаяся до последнего времени на многих отечественных производствах ПП зарубежная технология меднения отверстий МПП (Supracid TP3), которая также базировалась на сернокислом электролите, содержащем Cu^{2+} , H_2SO_4 , Cl^- , а также функциональные добавки – «ингибитор», «выравниватель» и «ускоритель», которые далее в тексте

будут упоминаться, как зарубежный ингибитор, зарубежный выравниватель и зарубежный ускоритель (ЗИ, ЗВ и ЗУ соответственно).

3.2. Определение рассеивающей способности электролита (ячейка Херинга-Блюма)

3.2.1. Исследование влияния состава базовой части электролита на рассеивающую способность электролита

Было исследовано влияние содержания основных компонентов базового электролита на рассеивающую способность электролита (таблица 3.1). Эксперименты на ячейке Херинга-Блюма показали, что в отсутствие хлор-ионов в растворе осаждаются рыхлые осыпающиеся покрытия, что не позволяет нам определить значение РС электролита в этом случае. В присутствии хлор-ионов в электролите осаждаются компактные неосыпающиеся покрытия, а оптимальным является содержание хлор-ионов в электролите, равное 70 ± 3 мг-ион/л.

Экспериментально определена область оптимальных концентраций ионов меди (10–25 г-ион/л) и серной кислоты (100–300 г/л), которая отвечает максимальной РС электролита (выделена рамкой в таблице 3.1).

Таблица 3.1 – Зависимость рассеивающей способности электролита (РС, %) от концентрации ионов меди и серной кислоты

Концентрация Cu^{2+} , г-ион/л	РС, %					
	Концентрация H_2SO_4 , г/л					
	50	100	150	200	250	300
10	10	36	39	45	54	60
15	13	23	24	25	43	53
25	9	32	29	33	56	61
35	10	21	27	37	43	– ¹

Cl⁻ 70 г-ион/л; ¹ – образование в растворе осадка сульфата меди

С учетом полученных результатов в качестве базового электролита был выбран электролит, содержащий (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100; H_2SO_4 (96 %) 200; NaCl 0,11.

Как видно из приведенной на рисунке 3.2 фотографии поперечного шлифа

тест-купона с осажденным медным покрытием, покрытия, осажденные в электролите базового состава, как и следовало ожидать, характеризуются избыточным нарастанием покрытия на входе в отверстия – эффект «собачья кость».

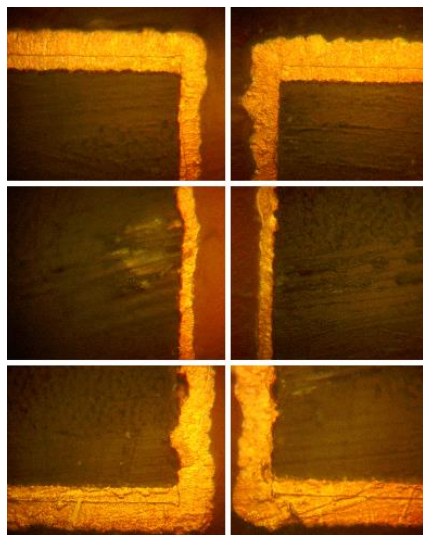


Рисунок 3.2 – Фотография поперечного шлифа тест-купона с отверстием \varnothing 0,2 мм (x500) с медным покрытием, полученным в электролите (г/л):
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100; H_2SO_4 (96 %) 200; NaCl 0,11.

$$PC_2 = 47\%$$

$$PC_6 = 52\%$$

$$\delta_{II} = 11 \text{ мкм}$$

$$\delta_- = 23 \text{ мкм}$$

δ_- – толщина покрытия на поверхности тест-купона;

δ_{II} – толщина покрытия внутри отверстия

3.2.2. Исследование влияния органических добавок на рассеивающую способность электролита

Эксперименты на ячейке Херинга-Блюма позволили выбрать для дальнейших исследований те органические соединения, что позволяли по отдельности или в различных сочетаниях осаждать компактные, гладкие, более-менее равномерные медные покрытия. При анализе полученных результатов учитывали, что погрешность данного метода определения РС составляла не более 3%.

В качестве ингибирующей добавки были выбраны для дальнейших исследований полиэтиленгликоли различной молекулярной массой, полипропиленгликоли с ММ 1000 и 1500 г/моль, поливиниловый спирт. Было установлено, что наиболее благоприятное влияние на рассеивающую способность сернокислого электролита меднения оказывают полиэтиленгликоли. Исследования показали, что введение в базовый электролит ПЭГ с молекулярной массой 400, 1000, 1500, 4000 позволяет повысить РС в среднем на 5–8% (рисунок 3.3). Введение ПЭГ 8000, полипропиленгликолей и поливинилового спирта не

позволило существенно увеличить рассеивающую способность электролита.

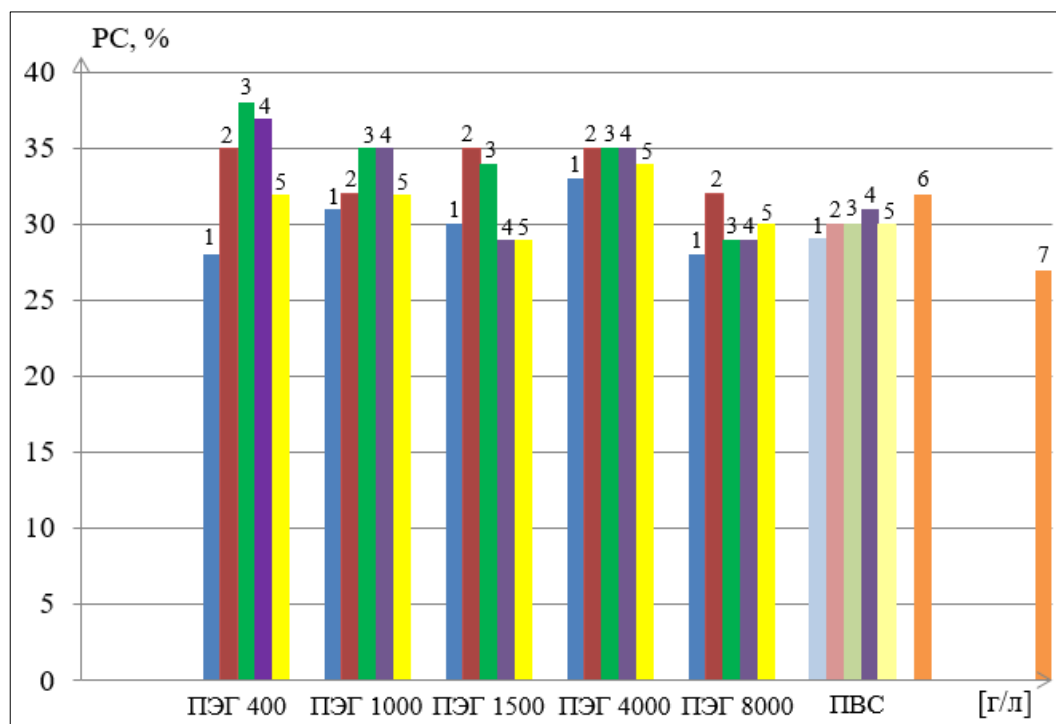


Рисунок 3.3 – Зависимость РС электролита от концентрации ПЭГ и ПВС.

Электролит (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 60; H_2SO_4 (96 %) 220; NaCl 0,11.

Концентрация добавок (г/л): 1 – 0,25; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 5; 5 – 10; 6 – ЗИ 5 мл/л; 7 – электролит без добавок

Исследовано влияние азотсодержащих добавок B^3 и B^4 на рассеивающую способность электролита, содержащего ПЭГ. Как видно из приведенных результатов, при сочетании в растворе полиэтиленгликолей различной ММ и азотсодержащего органического соединения B^3 (рисунок 3.4) или B^4 (рисунок 3.5) при их концентрации 3, 6, 9 мг/л, РС электролита практически не возрастает.

Несмотря на то, что электролит, содержащий ПЭГ 400, при некоторых концентрациях характеризуется наиболее высокой РС, более перспективным в качестве ингибитора в сочетании с выравнивателем B^3 и B^4 , на наш взгляд, является ПЭГ 4000, поскольку обеспечивает высокие значения РС в большем диапазоне концентраций, что является более технологичным.

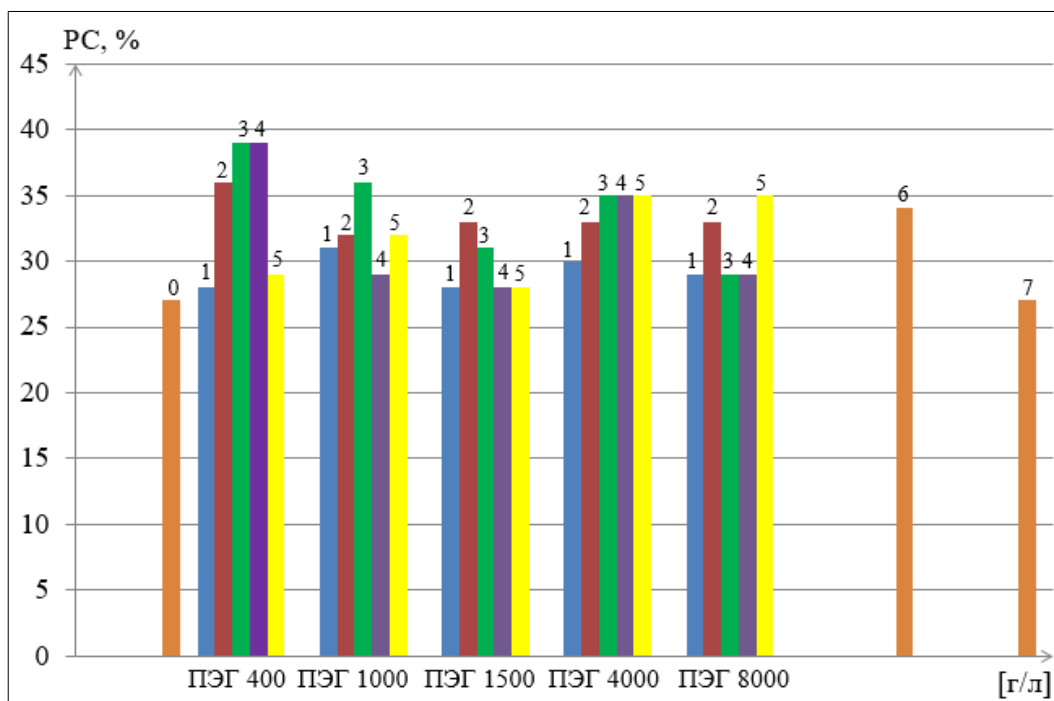


Рисунок 3.4 – Зависимость РС электролита от молекулярной массы и концентрации ПЭГ в присутствии выравнителям В³ (0,003 г/л).

Электролит (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 60; H_2SO_4 (96 %) 220; NaCl 0,11.

Концентрация добавок (г/л): 0 – 0; 1 – 0,25; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 5; 5 – 10; 6 – ЗИ 5 м/л + ЗВ 3,5 мл/л; 7 – электролит без добавок

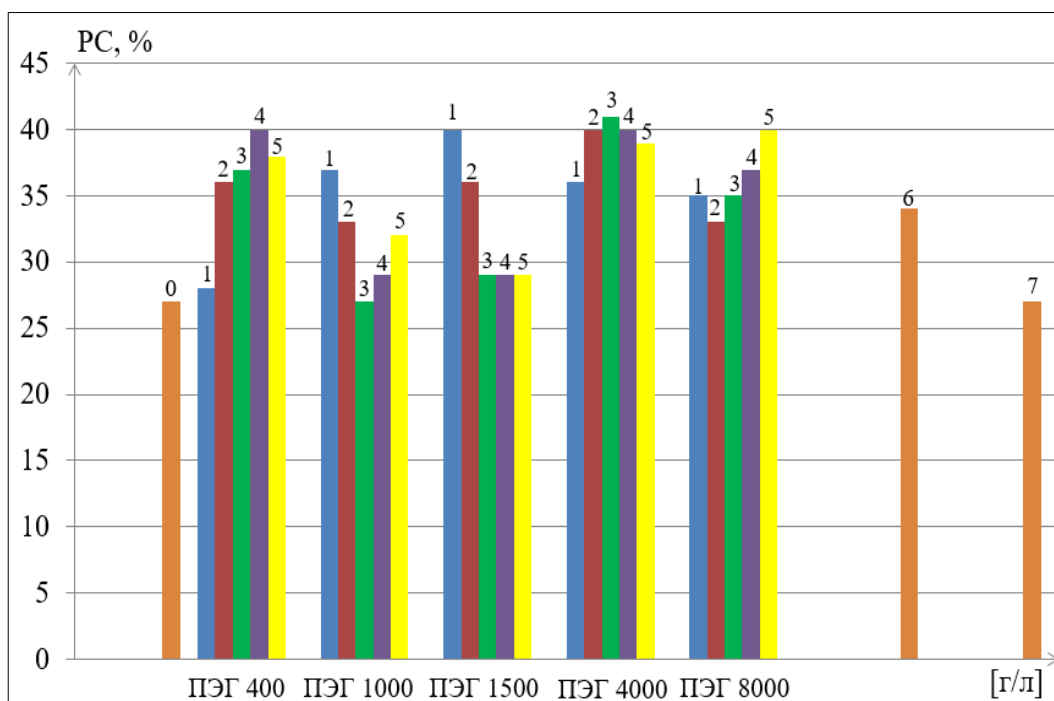


Рисунок 3.5 – Зависимость РС электролита от молекулярной массы и концентрации ПЭГ в присутствии выравнителям В⁴ (0,003 г/л).

Электролит (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 60; H_2SO_4 (96 %) 220; NaCl 0,11.

Концентрация добавок (г/л): 0 – 0; 1 – 0,25; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 5; 5 – 10; 6 – ЗИ 5 м/л + ЗВ 3,5 мл/л; 7 – электролит без добавок

С учетом полученных результатов для дальнейших исследований в качестве ингибитора был выбран полиэтиленгликоль с молекулярной массой 4000 (далее И¹). Была исследована зависимость РС электролита, содержащего оптимальное количество И¹ (1,0 г/л), от концентрации азотсодержащей добавки электролите. В качестве последней наряду с В³ и В⁴ были исследованы и другие соединения – В¹, В², В⁵. Концентрацию азотсодержащего соединения в растворе изменяли в диапазоне 0,001–0,15 г/л.

Из приведенных на рисунке 3.6 данных видно, что наибольшие значения РС во всем исследованном диапазоне концентраций азотсодержащих добавок реализуются при использовании добавок В¹ и В², и увеличение содержания добавок этого типа выше значений 0,15 г/л нецелесообразно, поскольку к повышению РС это не приводит.

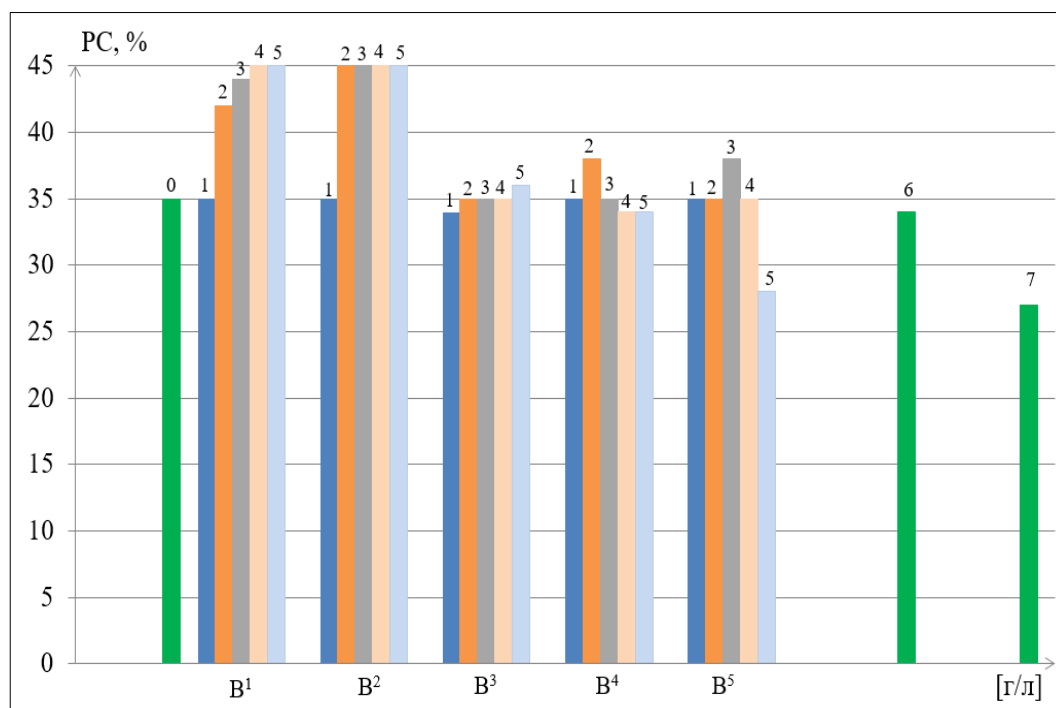


Рисунок 3.6 – Влияние природы и концентрации выравнивающей добавки на РС электролита (в присутствии 1 г/л И¹).

Электролит (г/л): CuSO₄·5H₂O 60; H₂SO₄ (96 %) 220; NaCl 0,11.

Концентрация добавок (г/л): 0 – 0; 1 – 0,001; 2 – 0,003; 3 – 0,006; 4 – 0,10; 5 – 0,15; 6 – 3И 5 м/л + 3В 3,5 м/л; 7 – электролит без добавок

Было исследовано влияние серусодержащих органических добавок У¹–У⁶ на РС электролита при концентрации их в электролите 0,001–0,15 г/л (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Зависимость рассеивающей способности электролита (%) от природы и концентрации ускоряющей добавки

Добавка	Концентрация добавки, г/л					
	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,15
Базовый электролит	27	27	27	27	27	27
У ¹	32	42	43	40	44	42
У ²	30	32	34	35	34	33
У ³	29	31	33	32	34	35
У ⁴	32	33	32	31	31	31
У ⁵	30	35	36	34	32	33
У ⁶	29	32	35	35	34	35
ЗУ	30	40	41	40	42	43

Состав базового электролита (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 60; H_2SO_4 (96 %) 220; NaCl 0,11

Видно, что некоторое повышение РС электролита, сопоставимое с действием зарубежного аналога, происходит в присутствии серусодержащего соединения У¹. Учитывая, что и блеск покрытий был максимальным при использовании этой добавки, её и выбрали для дальнейших исследований в качестве добавки «ускоритель-блескообразователь».

С учетом полученных результатов был составлен электролит, содержащий добавки, выбранные из каждого типа соединений (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 60; H_2SO_4 (96 %) 220; NaCl 0,11; I^1 1; V^1 или V^2 0,006 и U^1 0,005.

Определенная нами с помощью ячейки Херинга-Блюма РС такого электролита составила 57–60%, что сопоставимо с определенной этим же методом РС зарубежного аналога 55–58%.

3.3. Поляризационные исследования

3.3.1. Влияние природы добавок на катодные поляризационные кривые процесса восстановления меди

Исследовано влияние органических добавок на характер катодных поляризационных кривых (КПК) процесса восстановления меди.

На рисунке 3.7 приведены катодные поляризационные кривые для базового электролита без добавок (кр. 1) и с добавками ПЭГ с различной ММ (кр. 2–5).

Видно, что введение в базовый раствор полиэтиленгликоля приводит к поляризации процесса примерно на 150–300 мВ, в зависимости от длины цепи макромолекул, и некоторому возрастанию поляризуемости, причем значение поляризуемости в рабочем диапазоне плотностей тока примерно одинаково для всех исследованных полиэтиленгликолей.

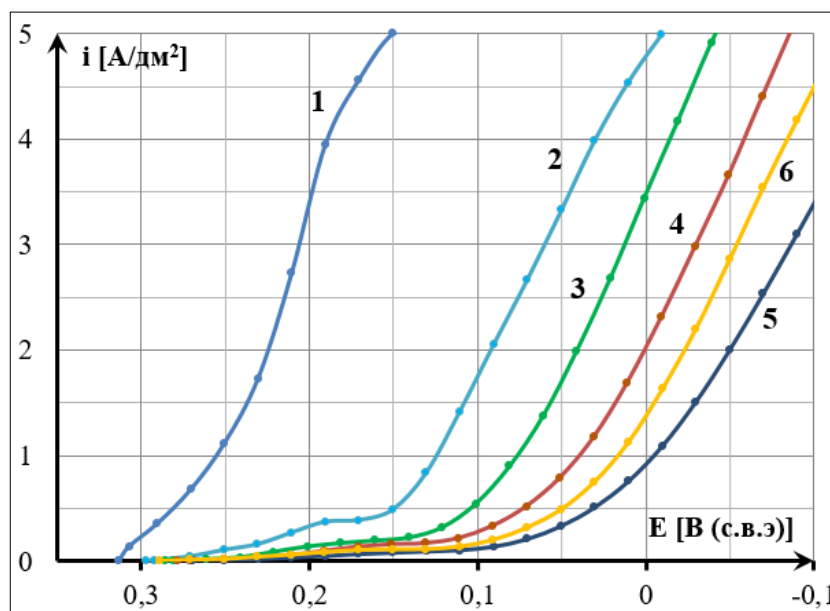


Рисунок 3.7 – Поляризационные кривые восстановления меди из базового электролита (1) с добавками полиэтиленгликоля (1 г/л) с ММ: 2 – 400; 3 – 1000; 4 – 4000; 5 – 8 000; 6 – 10 000

В присутствии в электролите ингибитора И¹ (рисунок 3.8, кр. 3) или зарубежного аналога ЗИ (рисунок 3.8, кр. 5) происходит смещение потенциала в отрицательную область (примерно на 160–200 мВ). В отсутствие СГ поляризующее действие ингибитора И¹ ослабевает на 100 мВ (рисунок 3.8 кр. 4), а ЗИ на 70 мВ (рисунок 3.8 кр. 6). Это, вероятно, объясняется облегчением адсорбции полимеров в присутствии в растворе хлор-ионов за счет образования поверхностных комплексов с хлором, что согласуется с литературными данными.

Следует отметить, что в отсутствие органических добавок в электролите хлор-ионы (70 мг-ион/л) несколько облегчают процесс восстановления меди (~ на 50 мВ при $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$), что, по-видимому, объясняется активацией поверхности за счет адсорбции хлор-ионов (рисунок 3.9).

Приведенные на рисунке 3.10 данные показывают, что добавление в базовый электролит выравнивателей также приводит к поляризации процесса,

что, по-видимому, также связано с адсорбцией выравнивателей на поверхности электрода. Следует отметить, что поляризация процесса в этом случае несколько меньше, чем при добавлении ингибиторов. Так, при катодной плотности 2 A/дм^2 потенциал смещается в отрицательную область на 120, 40 и 100 мВ в ряду: V^1 , V^2 и $3В$ (рисунок 3.10, кр. 3, 5 и 7). В присутствии в растворе хлор-ионов КПК несколько (примерно на $\sim 25\text{--}40\text{мВ}$) смещаются влево (рисунок 3.10 кр. 4, 6, 8).

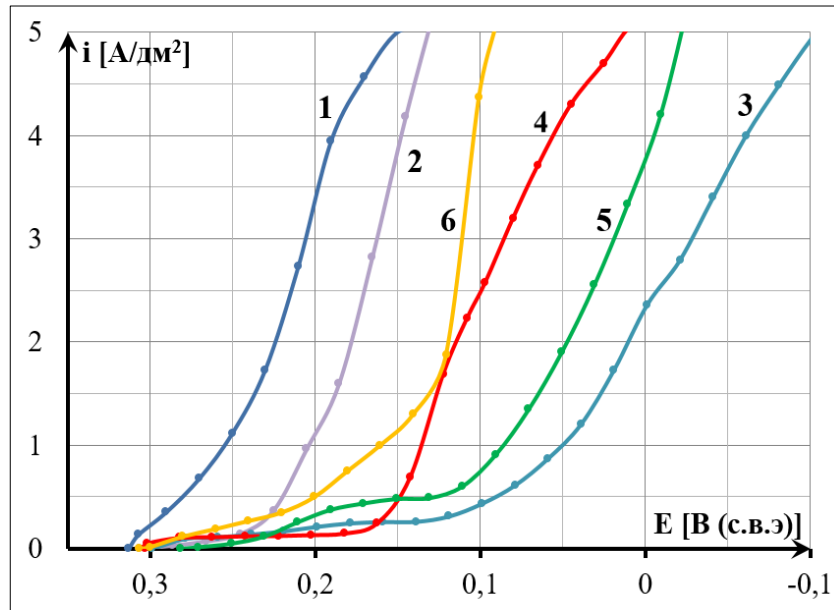


Рисунок 3.8 – Поляризационные кривые восстановления меди из электролита:
1. Электролит базового состава + Cl^- ; 2. Электролит базового состава без Cl^- ; 3. 1 + И^1 ;
4. 2 + И^1 ; 5. 1 + ЗИ ; 6. 2 + ЗИ

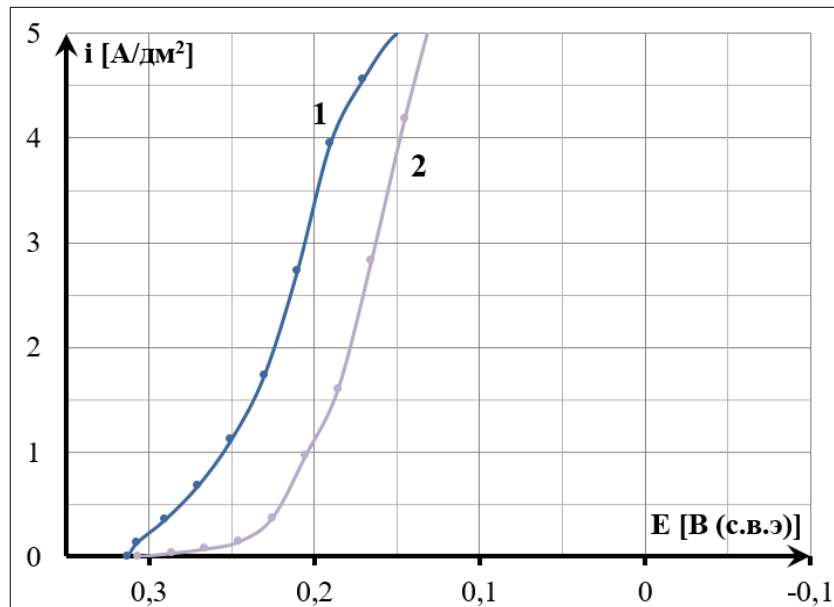


Рисунок 3.9 – Поляризационные кривые восстановления меди из электролита базового состава (1) и электролита базового состава без хлор-ионов (2)

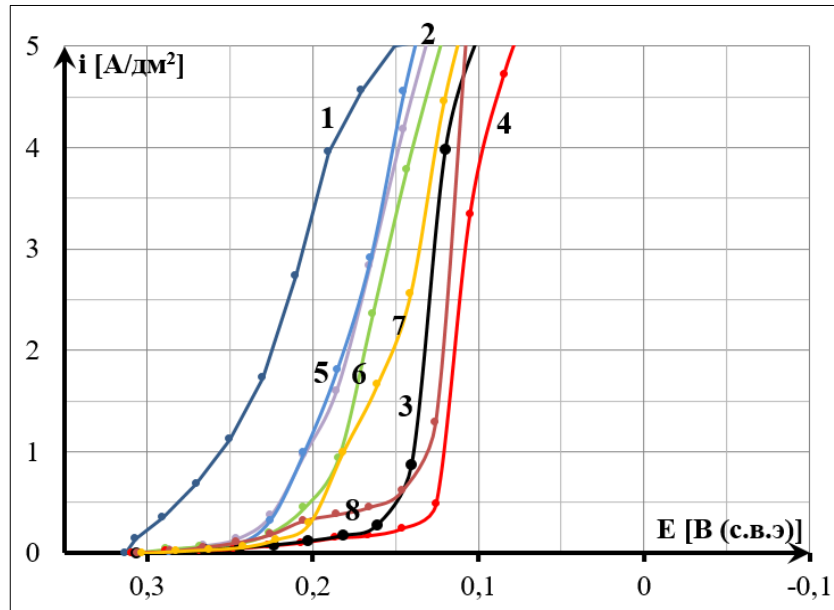


Рисунок 3.10 – Поляризационные кривые восстановления меди из электролита:
 1. Электролит базового состава + Cl^- ; 2. Электролит базового состава без Cl^- ; 3. 1 + V^1 ;
 4. 2 + V^1 ; 5. 1 + V^2 ; 6. 2 + V^2 ; 7. 1 + 3V ; 8. 2 + 3V

Добавки-выравниватели V^3 – V^5 смещают потенциал в отрицательную область не более чем на 25 мВ (рисунок 3.11, кр. 3, 4).

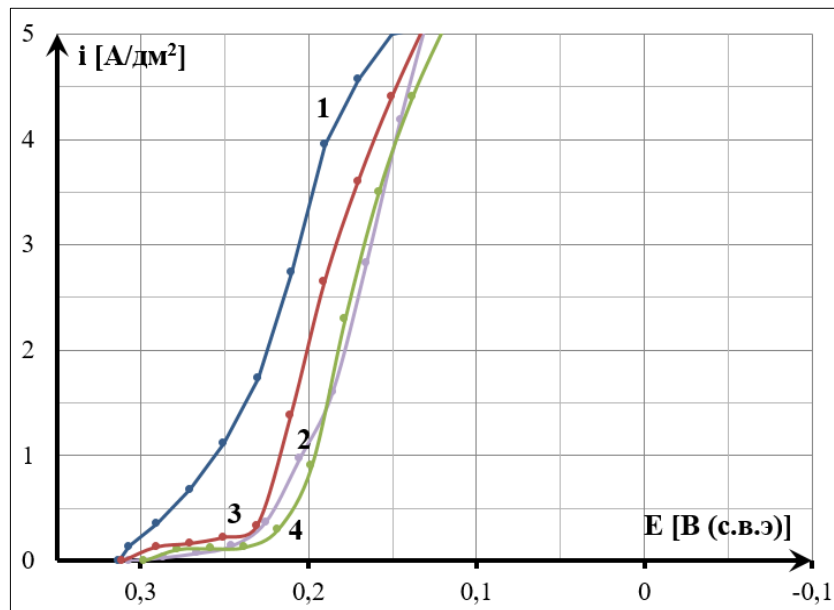


Рисунок 3.11 – Поляризационные кривые восстановления меди из электролита:
 1. Электролит базового состава + Cl^- ; 2. Электролит базового состава без Cl^- ; 3. 1 + V^3 ; 4. 2 + V^3

Поляризационные исследования показали также, что, вопреки ожиданиям, не только добавки «ингибитор» и «выравниватель», но также и добавка «ускоритель» также ингибирует процесс восстановления меди. Установлено, что введение в базовый электролит выбранной нами ускоряющей добавки U^1

приводит к поляризации процесса примерно на 60 мВ), что сопоставимо с действием зарубежного ускорителя (рисунок 3.12, кр. 3 и 5).

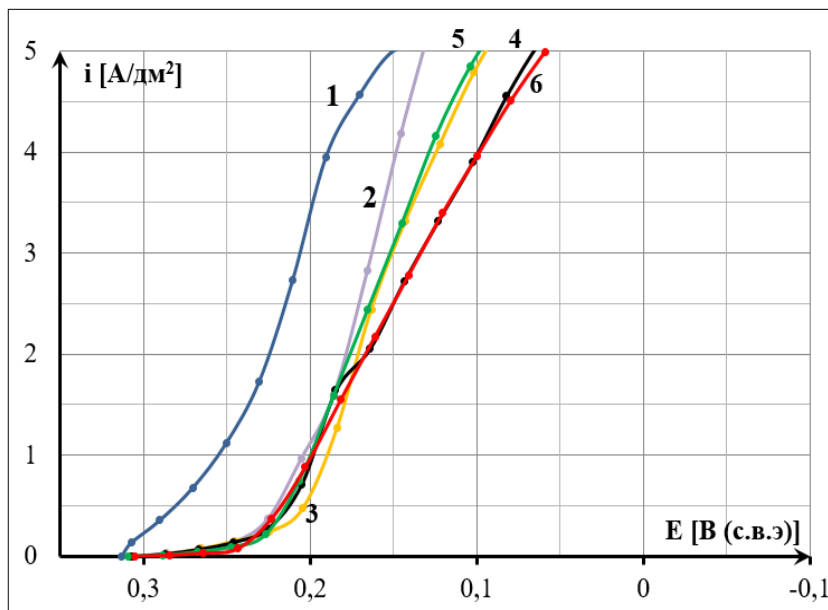


Рисунок 3.12 – Поляризационные кривые восстановления меди из электролита:
 1. Электролит базового состава + Cl^- ; 2. Электролит базового состава без Cl^- ; 3. 1 + U^1 ;
 4. 2 + U^1 ; 5. 1 + ZU ; 6. 2 + ZU

Наряду с этим было установлено, что добавление ускорителя U^1 в раствор, содержащий только ингибитор I^1 , приводит к деполяризации процесса примерно на 130 мВ (рисунок 3.13, кр. 2), в то время как поляризационные кривые катодного процесса в присутствии в растворе одновременно ингибитора I^1 и выравнивателя B^1 , B^2 или ZB (рисунок 3.13, кр. 4; рисунок 3.14, кр. 4; рисунок 3.15, кр. 4) практически совпадают с кривой раствора, содержащего ингибитор, выравниватель и ускоритель (рисунок 3.13, кр. 5; рисунок 3.14, кр. 5; рисунок 3.15, кр. 5).

Следует отметить, что характер полученных зависимостей для выбранных соединений совпал с аналогичными зависимостями, полученными нами для немецкого и шведского аналогов.

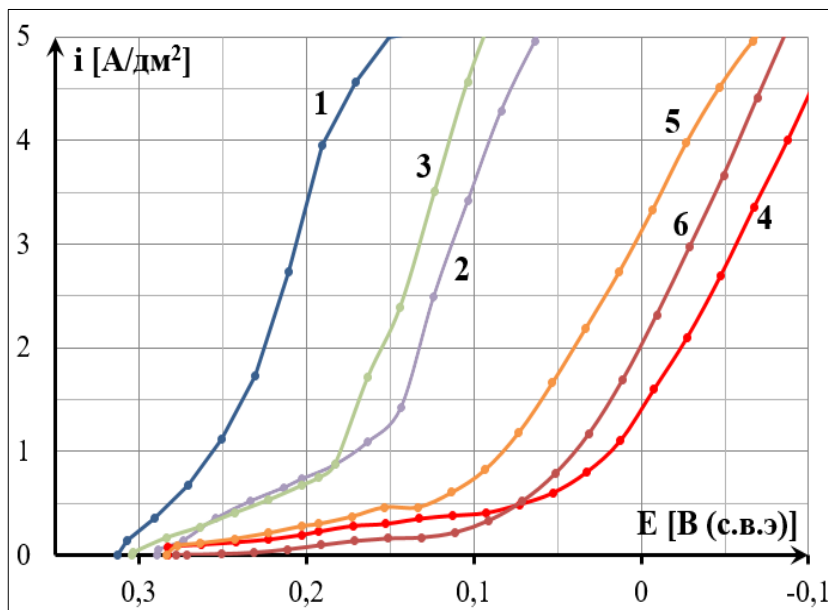


Рисунок 3.13 – Поляризационные кривые восстановления меди из базового электролита (1) с добавками: 2. $\text{I}^1 + \text{Y}^1$; 3. $\text{B}^1 + \text{Y}^1$; 4. $\text{I}^1 + \text{B}^1$; 5. $\text{I}^1 + \text{B}^1 + \text{Y}^1$; 6. I^1

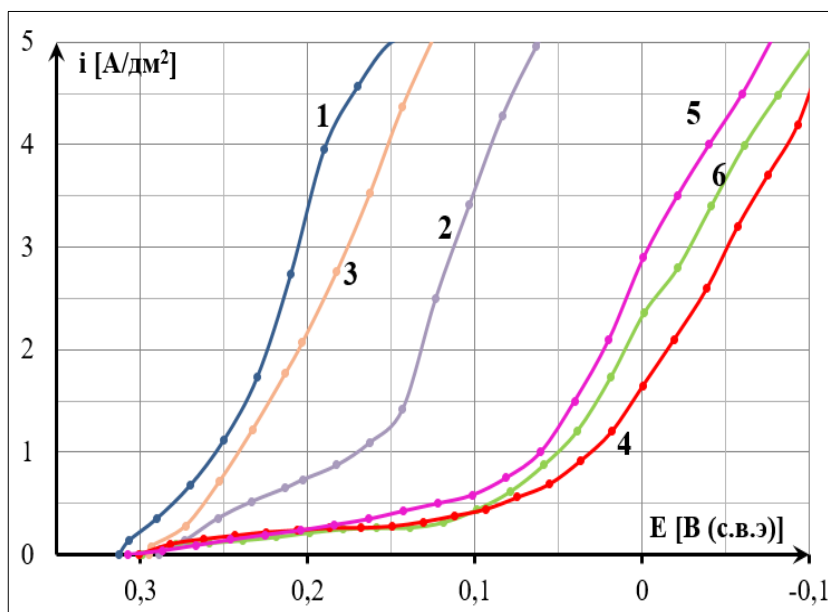


Рисунок 3.14 – Поляризационные кривые восстановления меди из базового электролита (1) с добавками: 2. $\text{I}^1 + \text{Y}^1$; 3. $\text{B}^2 + \text{Y}^1$; 4. $\text{I}^1 + \text{B}^2$; 5. $\text{I}^1 + \text{B}^2 + \text{Y}^1$; 6. I^1

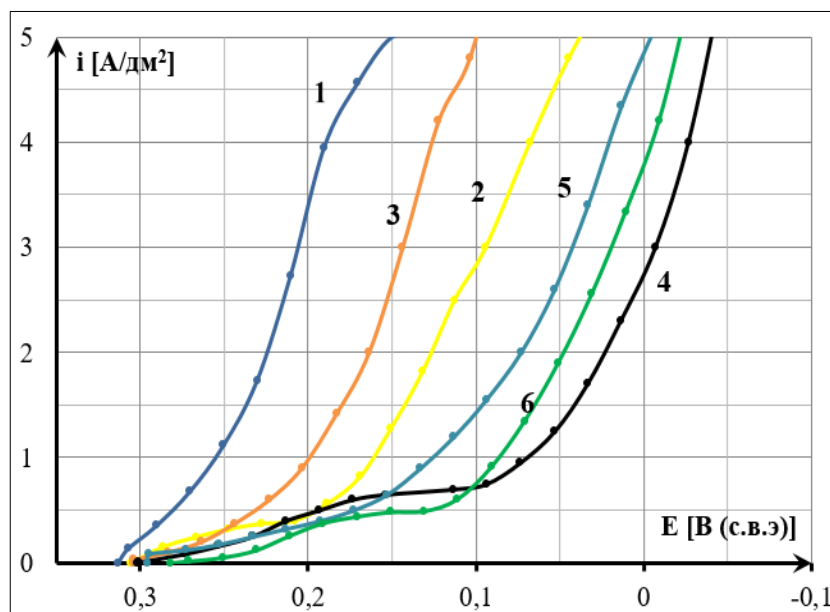


Рисунок 3.15 – Поляризационные кривые восстановления меди из базового электролита (1) с добавками: 2. ЗИ + ЗУ; 3. ЗВ + ЗУ; 4. ЗИ + ЗВ; 5. ЗИ + ЗВ + ЗУ; 6. ЗИ

3.3.2. Хронопотенцио- и хроноамперограммы процесса восстановления меди

Полученные в гальваностатическом режиме при рабочей плотности тока 2 А/дм^2 (принята на большинстве российских производств ПП), хронопотенциограммы процесса электроосаждения меди приведены на рисунках 3.16–3.28, концентрация добавки, обведенная в кружок, является оптимальной. Видно, что после введения в электролит ингибитора И^1 или ЗИ (в оптимальной концентрации) происходит смещение потенциала в отрицательную сторону на 200 и 160 мВ соответственно (рисунок 3.16, кр. 1 и 3.17, кр. 1). Дальнейшее увеличение концентрации ингибитора заметного вклада не вносит.

Хроноамперограммы процесса, полученные при потенциале 23 мВ, соответствующем на поляризационных кривых (рисунок 3.9, кр. 1) плотности тока 2 А/дм^2 , показывают, что после введения в электролит ингибитора И^1 и ЗИ (рисунок 3.16, кр. 2 и 3.17, кр. 2) скорость электрохимической реакции снижается до 0,07 и 0,09 А/дм^2 соответственно.

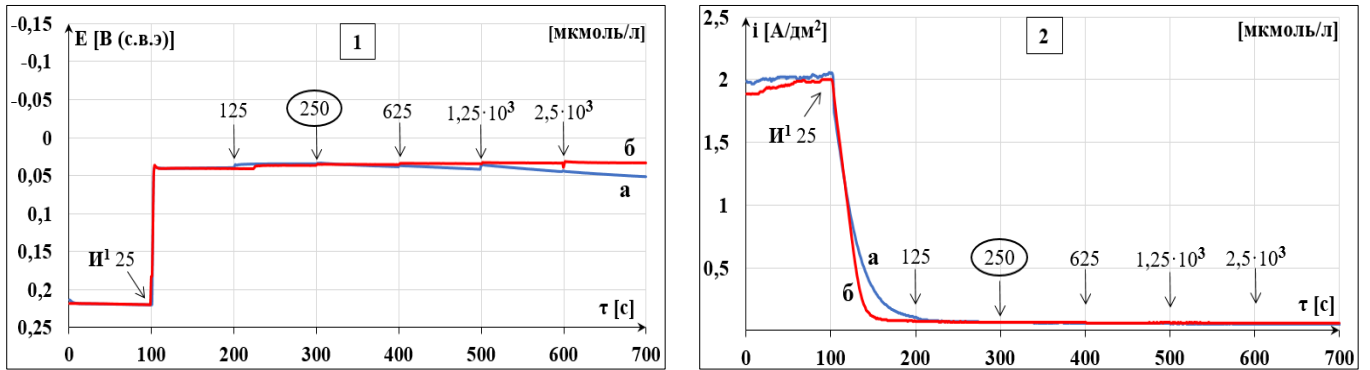


Рисунок 3.16 – Хронопотенцио- (1) и хроноамперограммы (2) процесса электроосаждения меди при введении в ходе процесса (in situ) в базовый электролит добавки – ингибитор I^1 ; скорость вращения ВДЭ 1000 (а) и 2500 (б) об/мин

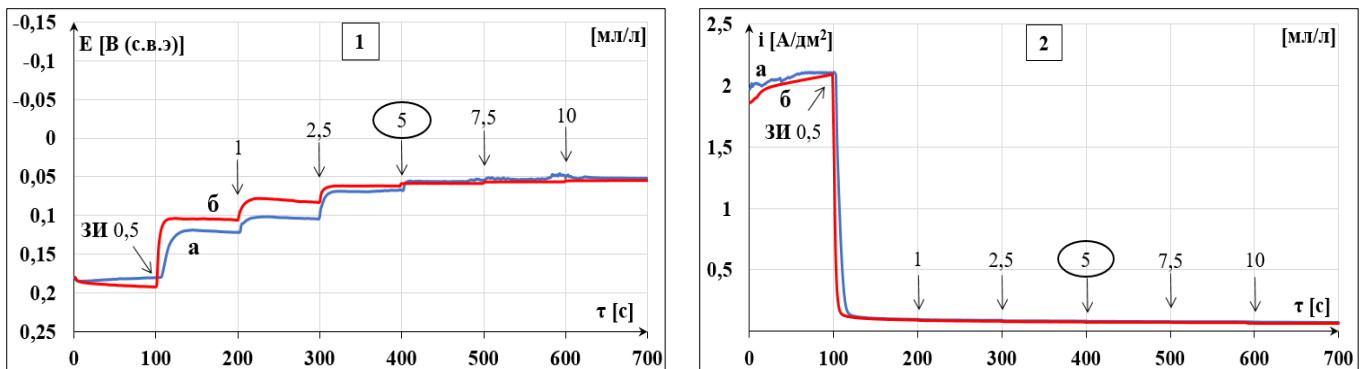


Рисунок 3.17 – Хронопотенцио- (1) и хроноамперограммы (2) процесса электроосаждения меди при введении в ходе процесса (in situ) в базовый электролит добавки – ингибитор ЗИ; скорость вращения ВДЭ 1000 (а) и 2500 (б) об/мин

Хронопотенциограммы процесса, приведенные на рисунках 3.18–3.20, подтверждают, что введение в электролит выравнивателей B^1 , B^2 и ЗВ (рисунок 3.18, кр. 1; рисунок 3.19, кр. 1; рисунок 3.20, кр. 1) смещает потенциал осаждения меди в отрицательную область на 100, 30 и 100 мВ соответственно. Т.е. наибольшее торможение процесса реализуется при использовании в качестве выравнивателя B^1 и ЗИ. Хроноамперограммы показывают, что скорость электрохимической реакции падает до $0,1 \text{ А/дм}^2$ сразу после введения первой порции выравнивателя B^1 (рисунок 3.18, кр. 2) и ЗИ (рисунок 3.20, кр. 2), а в случае с B^2 – только при достижении концентрации выравнивателя значений более $19 \cdot 10^{-6}$ моль/л (рисунок 3.19, кр. 2).

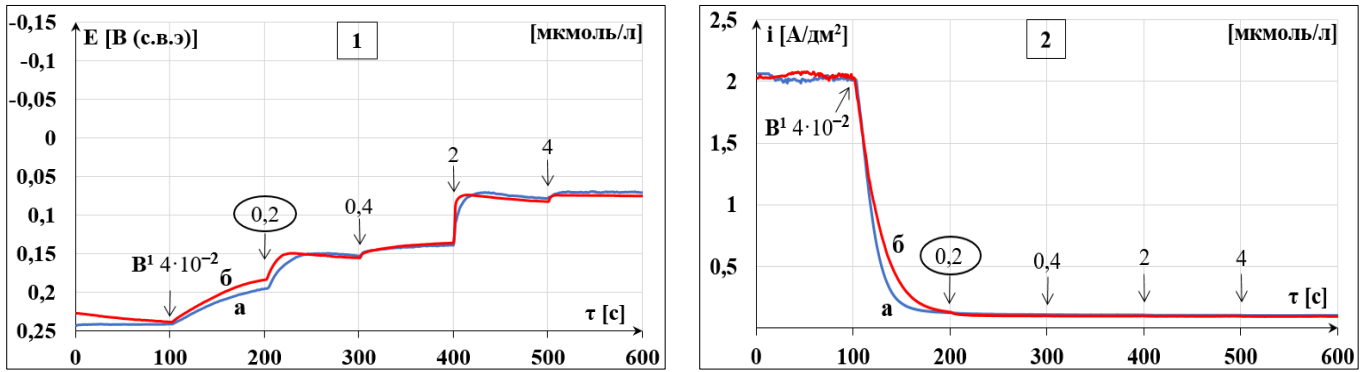


Рисунок 3.18 – Хронопотенцио- (1) и хроноамперограммы (2) процесса электроосаждения меди при введении в ходе процесса (in situ) в базовый электролит добавки – выравниватель V^1 ; скорость вращения ВДЭ 1000 (а) и 2500 (б) об/мин

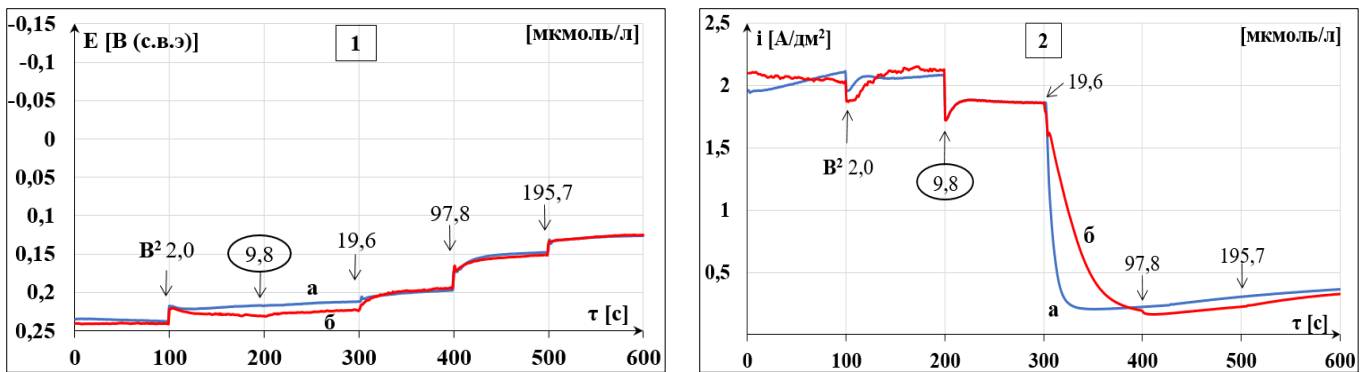


Рисунок 3.19 – Хронопотенцио- (1) и хроноамперограммы (2) процесса электроосаждения меди при введении в ходе процесса (in situ) в базовый электролит добавки – выравниватель V^2 ; скорость вращения ВДЭ 1000 (а) и 2500 (б) об/мин

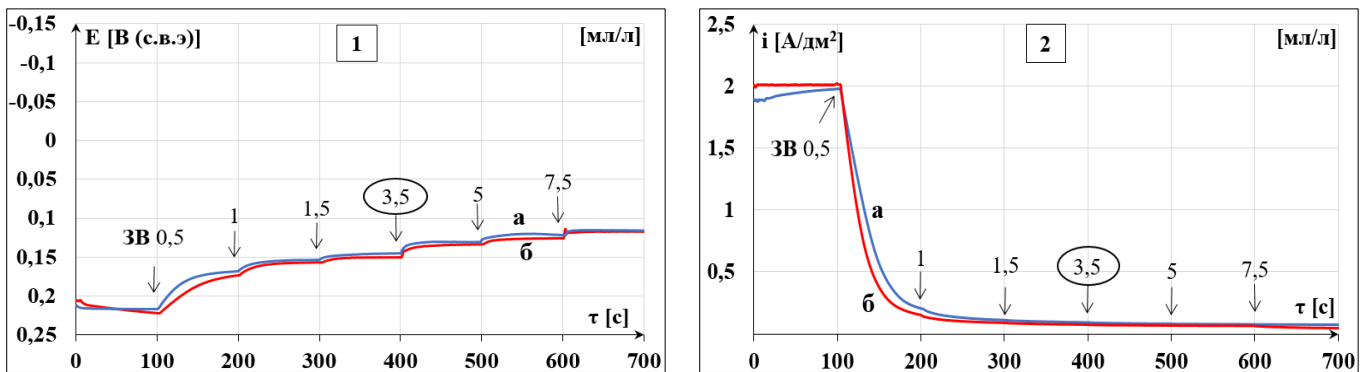


Рисунок 3.20 – Хронопотенцио- (1) и хроноамперограммы (2) процесса электроосаждения меди при введении в ходе процесса (in situ) в базовый электролит добавки – выравниватель ZV ; скорость вращения ВДЭ 1000 (а) и 2500 (б) об/мин

Приведенные на рисунках 3.21–3.22 зависимости показывают, что добавление в базовый электролит добавки типа «ускоритель» $У^1$ и $ЗУ$ также приводит к поляризации процесса примерно на 50 мВ. При этом скорость

электрохимической реакции падает с $2,0 \text{ А/дм}^2$ до $1,5 \text{ А/дм}^2$ при концентрации добавки $У^1$ $0,005 \text{ г/л}$ (рисунок 3.21, кр. 2).

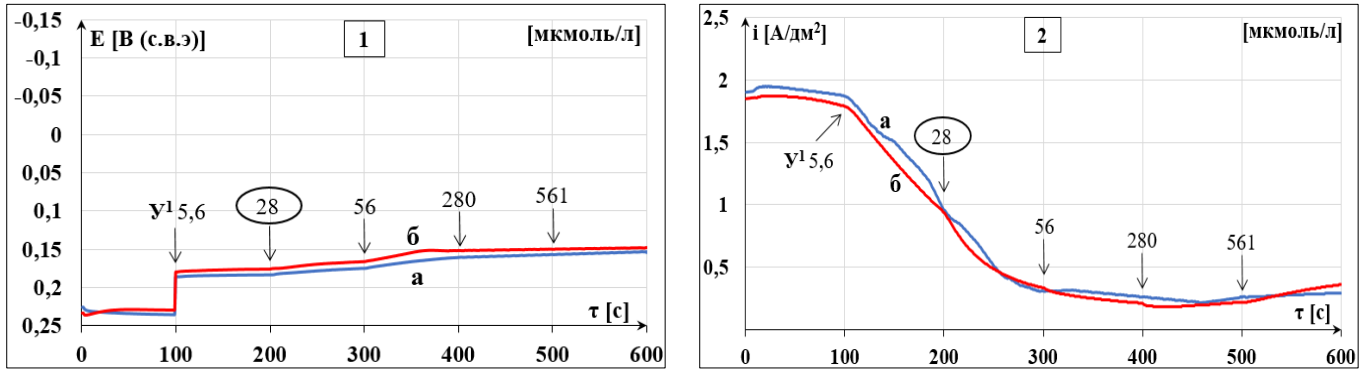


Рисунок 3.21 – Хронопотенцио- (1) и хроноамперограммы (2) процесса электроосаждения меди при введении в ходе процесса (in situ) в базовый электролит добавки – ускоритель $У^1$; скорость вращения ВДЭ 1000 (а) и 2500 (б) об/мин

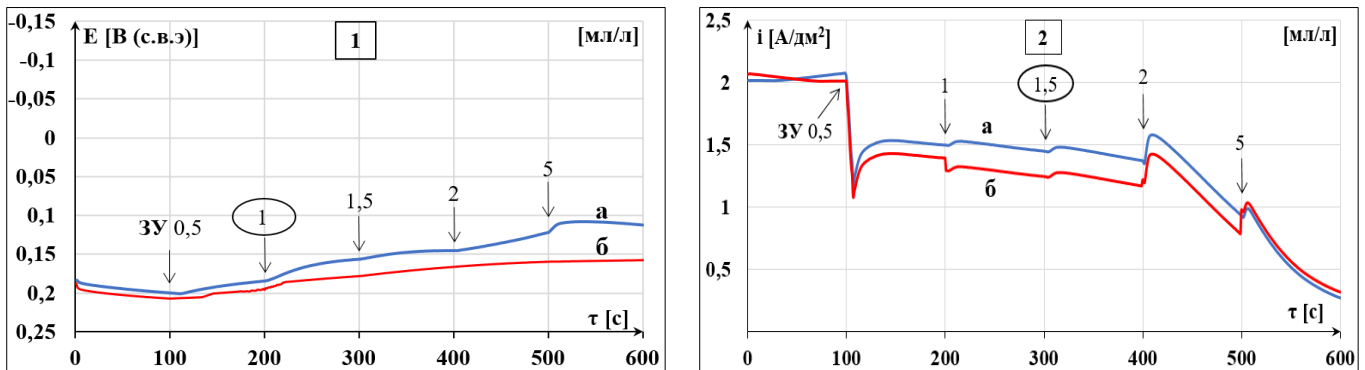


Рисунок 3.22 – Хронопотенцио- (1) и хроноамперограммы (2) процесса электроосаждения меди при введении в ходе процесса (in situ) в базовый электролит добавки – ускоритель $ЗУ$; скорость вращения ВДЭ 1000 (а) и 2500 (б) об/мин

Приведенные на рисунке 3.23 хронопотенцио- и хроноамперограммы показывают, что ступенчатое добавление ускорителя ($У^1$) в раствор, содержащий ингибитор ($И^1$), приводит к деполяризации и увеличению скорости процесса с $0,1 \text{ А/дм}^2$ до $1,5 \text{ А/дм}^2$. При добавлении $ЗУ$ в раствор, содержащий $ЗИ$, получены аналогичные закономерности (рисунок 3.24).

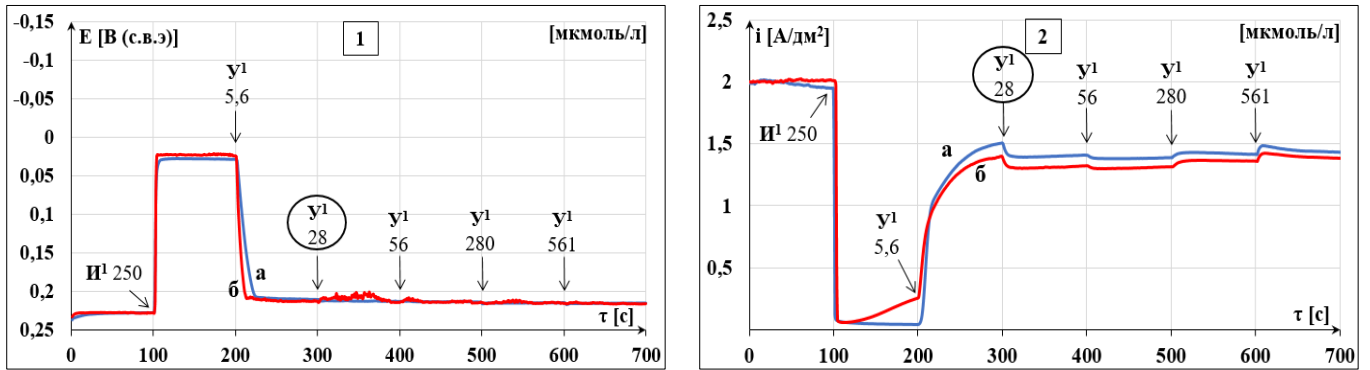


Рисунок 3.23 – Хронопотенцио- (1) и хроноамперограммы (2) процесса электроосаждения меди при введении в ходе процесса (in situ) в базовый электролит добавок – ингибитор I^1 + ускоритель U^1 ; скорость вращения ВДЭ 1000 (а) и 2500 (б) об/мин

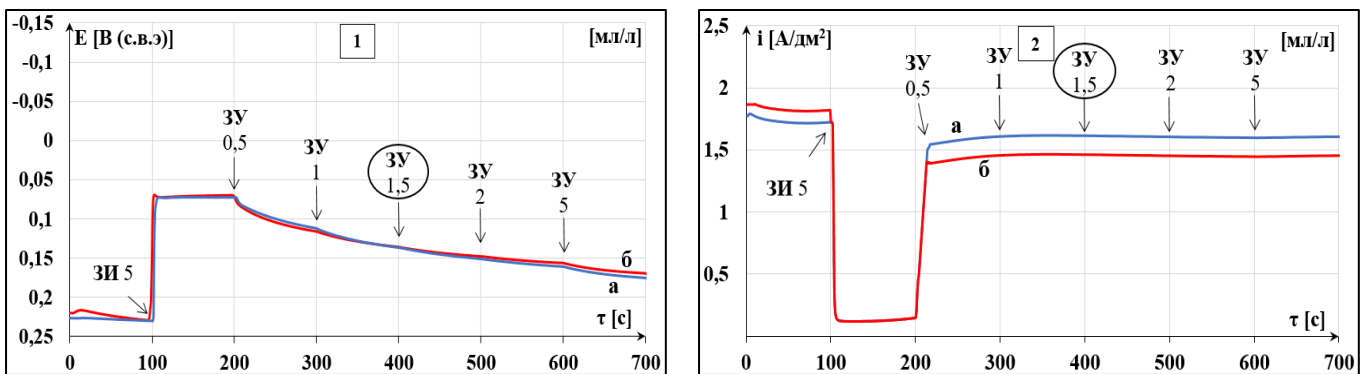


Рисунок 3.24 – Хронопотенцио- (1) и хроноамперограммы (2) процесса электроосаждения меди при введении в ходе процесса (in situ) в базовый электролит добавок – ингибитор ZI + ускоритель ZU ; скорость вращения ВДЭ 1000 (а) и 2500 (б) об/мин

Другая картина наблюдается при введении добавки-ускоритель в раствор, содержащий и ингибитор, и выравниватель. Деполяризующее действие ускорителя (U^1 и ZU) в этом случае практически не проявляется (рисунки 3.25–3.27, кр. 1). Скорость электрохимической реакции после введения ускорителя практически не изменяется и остается на уровне $0,07 \text{ А/дм}^2$ (рисунки 3.25–3.27, кр. 2), соответствующем значению скорости реакции после введения ингибитора.

Таким образом, установлено, что в присутствии в растворе, наряду с ингибитором, выравнивателей (B^1 , B^2 или ZB) деполяризующее действие ускорителей (U^1 и ZU) не проявляется.

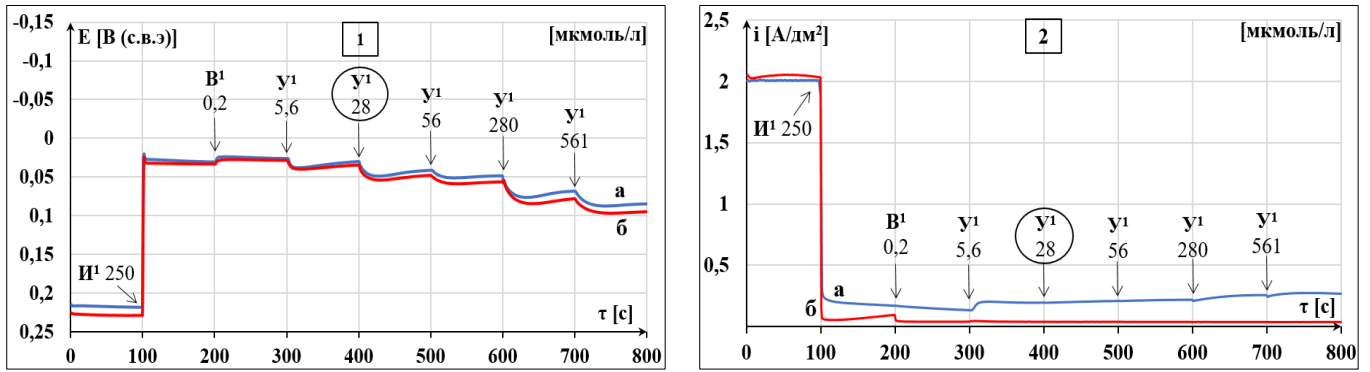


Рисунок 3.25 – Хронопотенцио- (1) и хроноамперограммы (2) процесса электроосаждения меди при введении в ходе процесса (in situ) в базовый электролит добавок – ингибитор I^1 + выравниватель V^1 + ускоритель Y^1 ; скорость вращения ВДЭ 1000 (а) и 2500 (б) об/мин

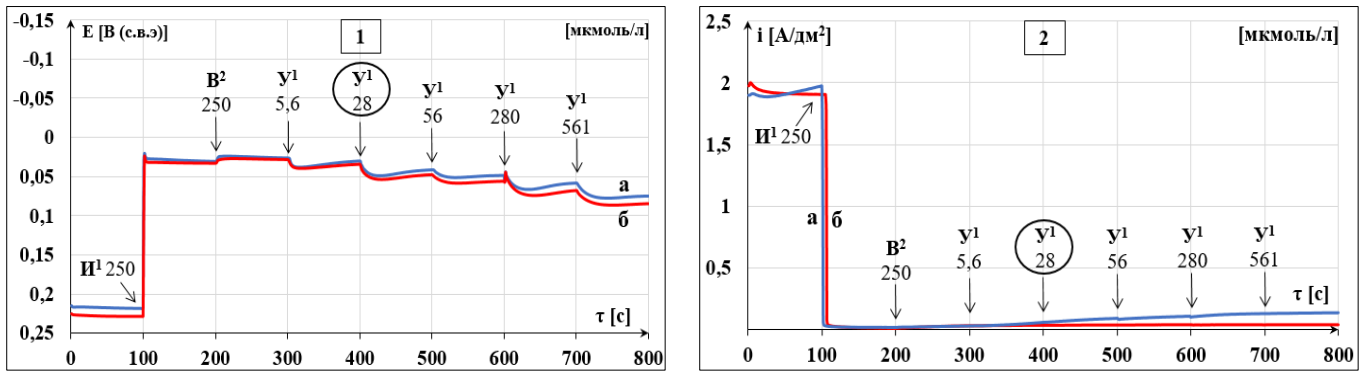


Рисунок 3.26 – Хронопотенцио- (1) и хроноамперограммы (2) процесса электроосаждения меди при введении в ходе процесса (in situ) в базовый электролит добавок – ингибитор I^1 + выравниватель V^2 + ускоритель Y^1 ; скорость вращения ВДЭ 1000 (а) и 2500 (б) об/мин

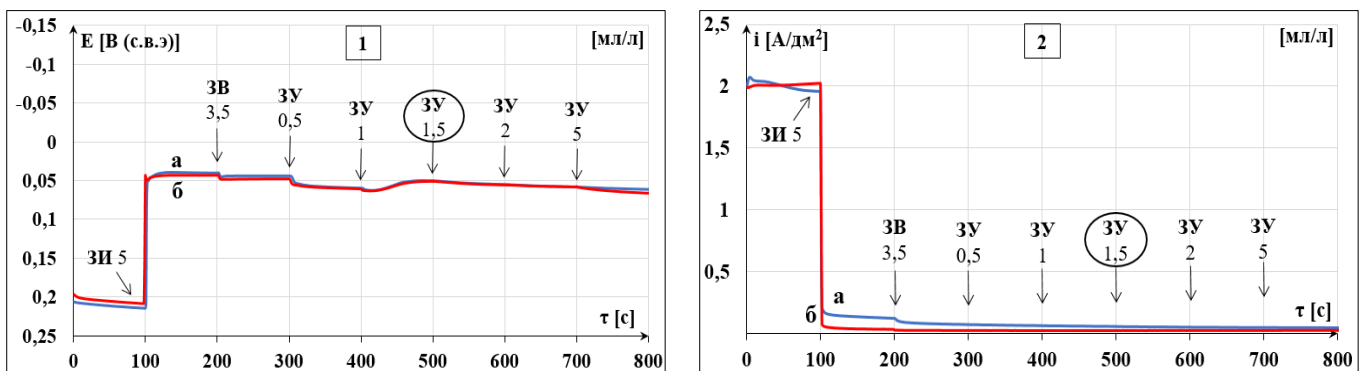


Рисунок 3.27 – Хронопотенцио- (1) и хроноамперограммы (2) процесса электроосаждения меди при введении в ходе процесса (in situ) в базовый электролит добавок – ингибитор ZI + выравниватель ZV + ускоритель ZY ; скорость вращения ВДЭ 1000 (а) и 2500 (б) об/мин

При использовании в качестве выравнивателей соединений B^3 – B^5 подобного эффекта не наблюдалось. Хронопотенцио- и хроноамперограммы (рисунок 3.28) показывают, что после введения в раствор ускорителя процесс деполяризовался примерно на 120 мВ, плотность тока возросла до 1,3 А/дм².

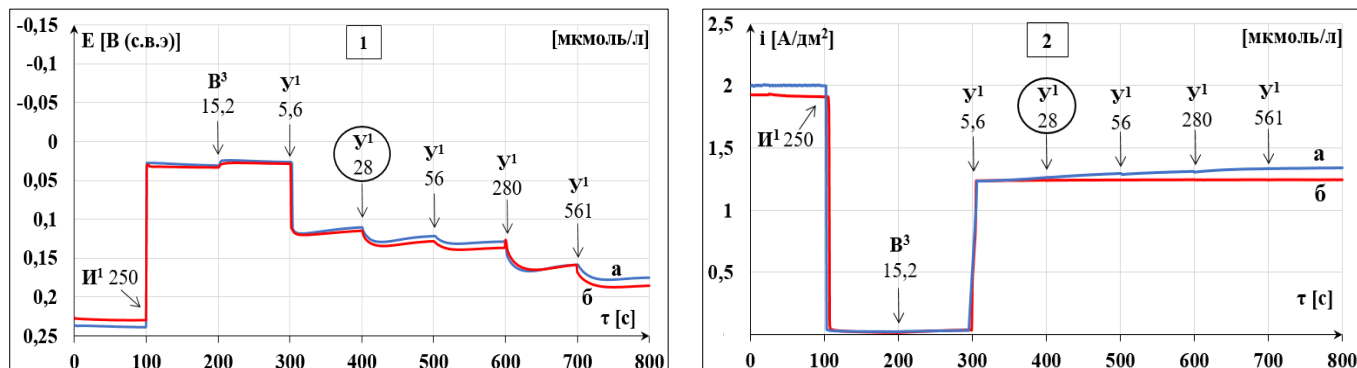


Рисунок 3.28 – Хронопотенцио- и хроноамперограммы процесса электроосаждения меди при введении в ходе процесса (in situ) в базовый электролит добавок – ингибитор I^1 + выравниватель B^3 + ускоритель Y^1 ; скорость вращения ВДЭ 1000 (а) и 2500 (б) об/мин

3.4. Эллипсометрические исследования

С помощью эллипсометрических измерений была определена толщина поверхностных пленок на катоде при раздельном введении трех типов добавок в базовый электролит и различных их сочетаниях. Полученные значения толщин поверхностных пленок на катоде в электролитах, содержащих добавки I^1 , B^1 , B^2 , Y^1 или зарубежные аналоги, представлены на рисунках 3.29 и 3.30 и в таблице 3.3.

Стоит обратить внимание, что толщина поверхностной пленки в фоновом электролите без меди и органических добавок составляет 5 нм.

Толщина поверхностной пленки в электролите, содержащем I^1 или ЗИ составляет ~ 10 и 35 нм соответственно, и эти толщины не зависят от величины наложенного потенциала. Толщина поверхностной пленки в присутствии в растворе соединений, содержащих положительный атом азота (выравнивателей B^1 или B^2), минимальна в отсутствие катодной поляризации (7–9 нм) и возрастает до 35–38 нм при поляризации электрода на 200 мВ в случае выравнивателя B^1 и до

13–18 нм – для выравнивателя В². При использовании зарубежного выравнивателя (ЗВ) толщина поверхностной пленки в отсутствие поляризации равна 6 нм и возрастает до 24 нм при поляризации электрода на 200 мВ. Этот факт косвенно подтверждает преимущественную адсорбцию выравнивателя на входе в отверстия, где локальная плотность тока выше, чем в середине отверстия.

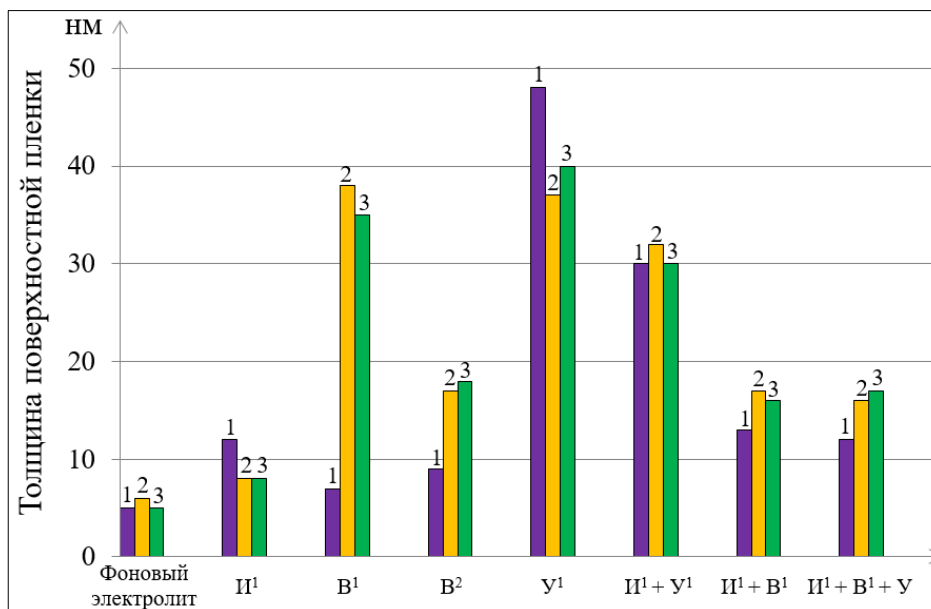


Рисунок 3.29 – Толщина поверхностных пленок на медном катоде в отсутствие поляризации (1) и при напряжении на ванне 0,5 В (2) и 1,0 В (3) в присутствии в электролите добавок И¹, В¹, В², У¹ по-отдельности и при различных их сочетаниях

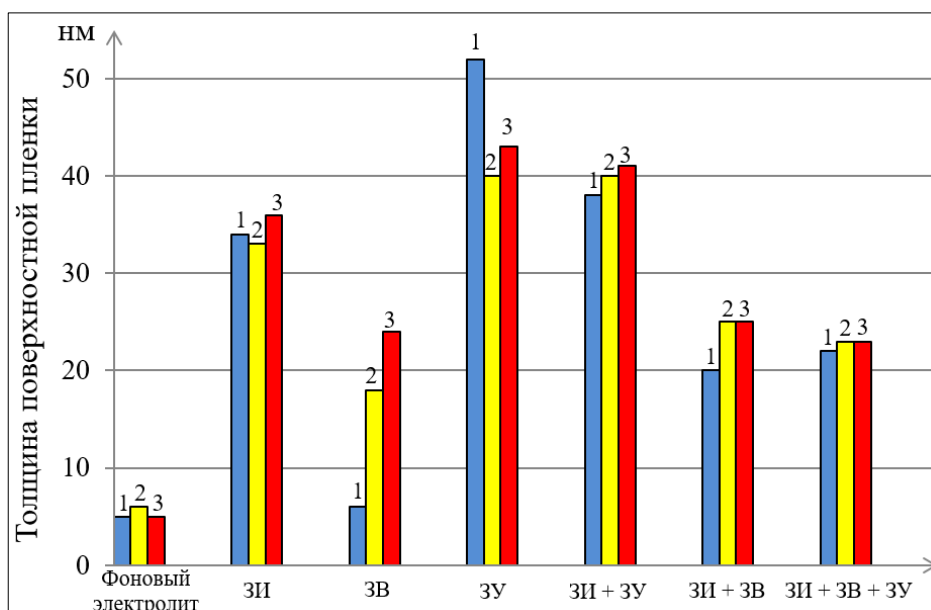


Рисунок 3.30 – Толщина поверхностных пленок в отсутствие поляризации (1) и при напряжении на ванне 0,5 В (2) и 1,0 В (3) в присутствии в электролите добавок ЗИ, ЗВ, ЗУ по-отдельности и при различных их сочетаниях

Таблица 3.3 – Толщина поверхностных пленок на медном катоде в отсутствие поляризации и при напряжении на ванне

№	Состав электролита	Толщина поверхностных пленок, нм		
		0 В	0,5 В	1,0 В
1	Фоновый электролит без ионов меди	5	6	5
2	1 + И ¹	12	8	8
3	1 + ЗИ	34	33	36
4	1 + В ¹	7	38	35
5	1 + В ²	9	17	18
6	1 + ЗВ	6	18	24
7	1 + У ¹	48	37	40
8	1 + ЗУ	52	40	43
9	1 + И ¹ + У ¹	30	32	30
10	1 + ЗИ + ЗУ	36	40	41
11	1 + И ¹ + В ¹	13	17	16
12	1 + ЗИ + ЗВ	20	25	25
13	1 + И ¹ + В ¹ + У ¹	12	16	17
14	1 + ЗИ + ЗВ + У	22	23	23

Определено, что толщина поверхностной пленки на медном катоде в электролите с добавкой-ускоритель У¹ не зависит от поляризации электрода и составляет 37–48 нм. Для электролита с зарубежным аналогом (ЗУ) толщина поверхностной пленки принимает значения 43–52 нм.

При сочетании в электролите добавок ингибитор и выравниватель толщина поверхностной пленки на поляризованном катоде принимает промежуточное значение (13–17 нм) по сравнению с вышеприведенными значениями для их отдельной адсорбции и практически не изменяется после добавления в раствор добавки «ускоритель» (12–18 нм). Вместе с тем при добавлении ускорителя в раствор, содержащий *только* ингибитор, толщина поверхностной пленки возрастает и приближается к толщине поверхностной пленки для раствора с ускорителем (35–40 нм), что, вероятно, свидетельствует о частичном вытеснении добавок типа «ингибитор» добавками типа «ускоритель» с поверхности электрода. Аналогичный характер зависимостей прослеживается и для зарубежных добавок.

3.5. Распределение медного покрытия в отверстиях печатных плат

Для оценки равномерности распределения медного покрытия в отверстиях и на поверхности МПП изготавливали и фотографировали с помощью цифровой камеры металлографического микроскопа поперечные шлифы тест-купонов с медным покрытием.

Сравнение фотографий поперечных шлифов тест-купонов с медным покрытием, осажденным в базовом электролите (рисунок 3.31а) и в электролите с добавкой ингибитора И¹ или ЗИ (рисунки 3.31б и 3.31в) показывает, что распределение по толщине медных покрытий при введении в электролит ингибиторов практически не меняется – толщина покрытия на входе выше, чем в середине отверстия, т.е. наблюдается т.н. эффект «собачья кость».

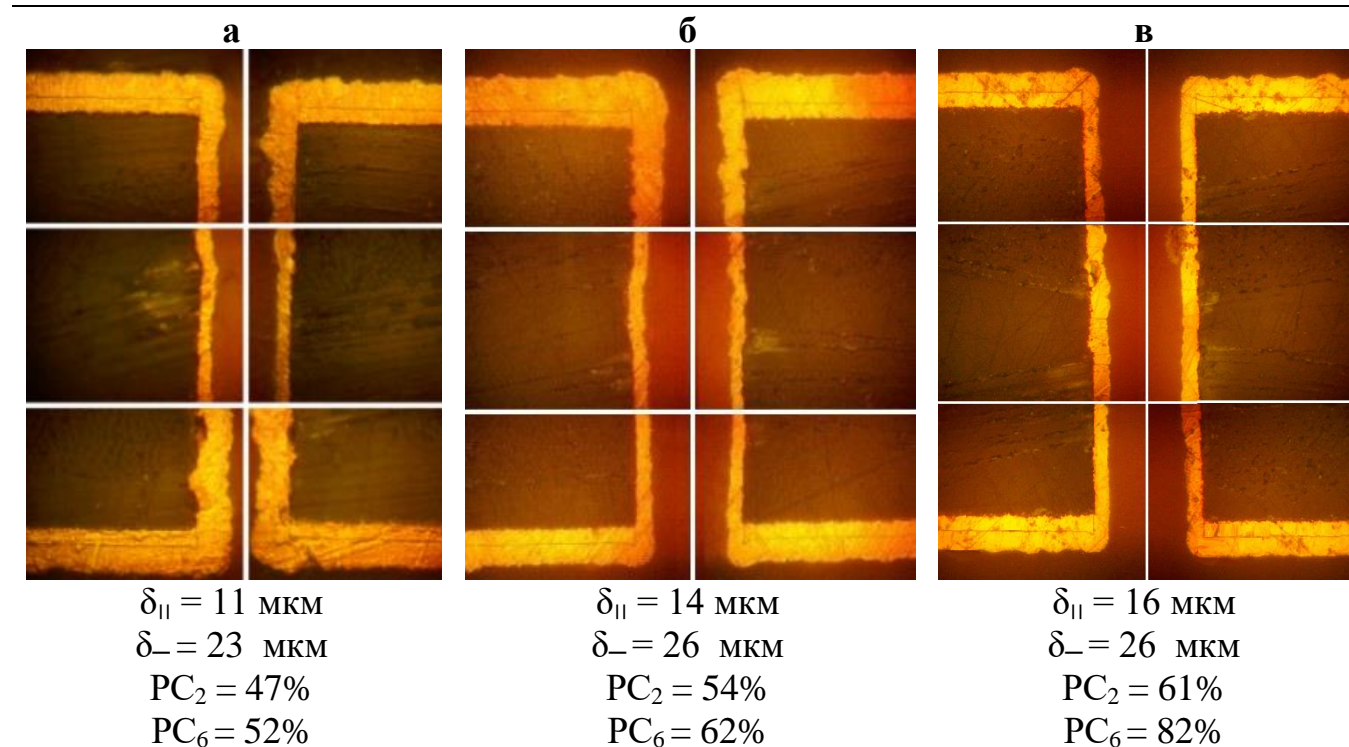


Рисунок 3.31 – Фотографии поперечных шлифов тест-купонов с отверстиями $\varnothing 0,2$ мм (x500) с медным покрытием, осажденным в базовом электролите (1), с добавкой И¹ (2) и ЗИ (3)

Исследовано влияние выравнивающих добавок В¹–В⁵ (в диапазоне концентраций от 3 до 120 мг/л) на равномерность распределения медного покрытия в отверстиях и на поверхности МПП. На рисунках 3.32–3.36. наряду с

фотографиями поперечных шлифов приведены также определенные с их помощью значения толщин покрытия в середине отверстия (δ_{II}) и на поверхности ПП (δ_{-}), а на рисунке 3.37 – рассчитанные по уравнениям (2.2) и (2.3) значения PC_2 и PC_6 (по п. 2 Методики экспериментов).

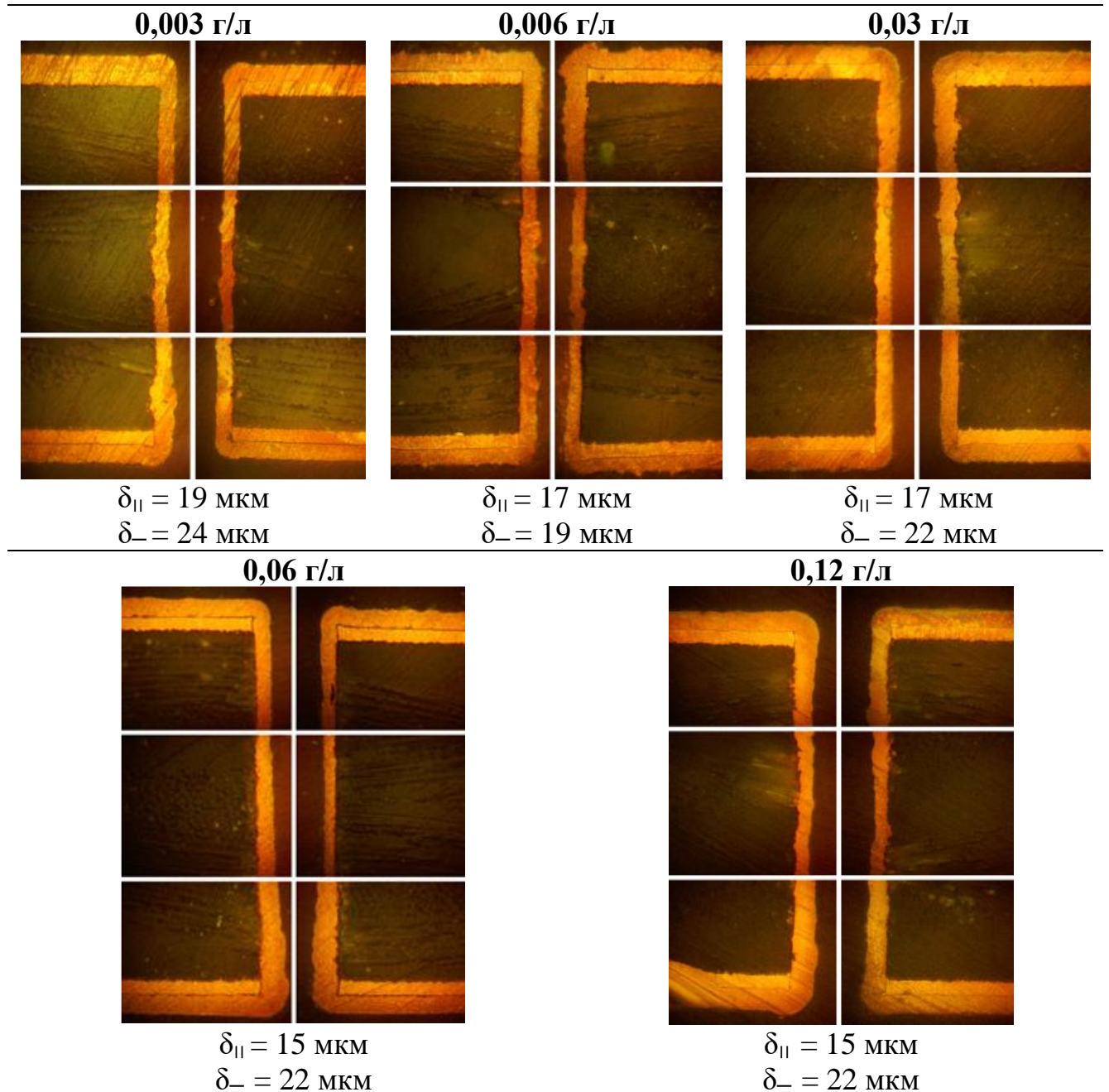


Рисунок 3.32 – Фотографии поперечных шлифов отверстий ПП $\varnothing 0,2$ мм (x500) с покрытием, полученным из электролита с ингибитором (I^1 1 г/л) и выравнивателем B^1

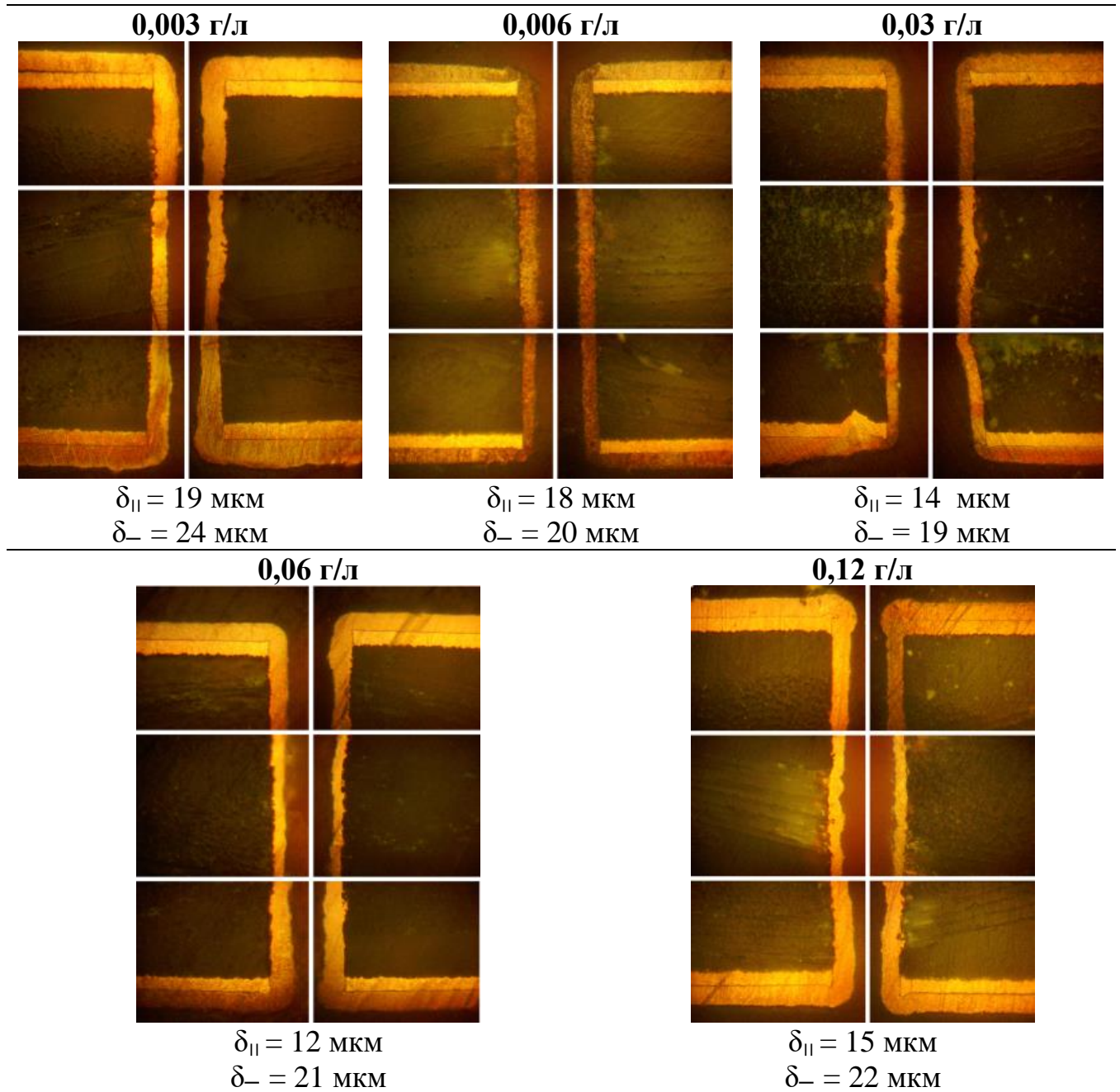


Рисунок 3.33 – Фотографии поперечных шлифов отверстий ПП Ø 0,2 мм (x500) с покрытием, полученным из электролита с ингибитором (I^1 1 г/л) и выравнивателем B^2

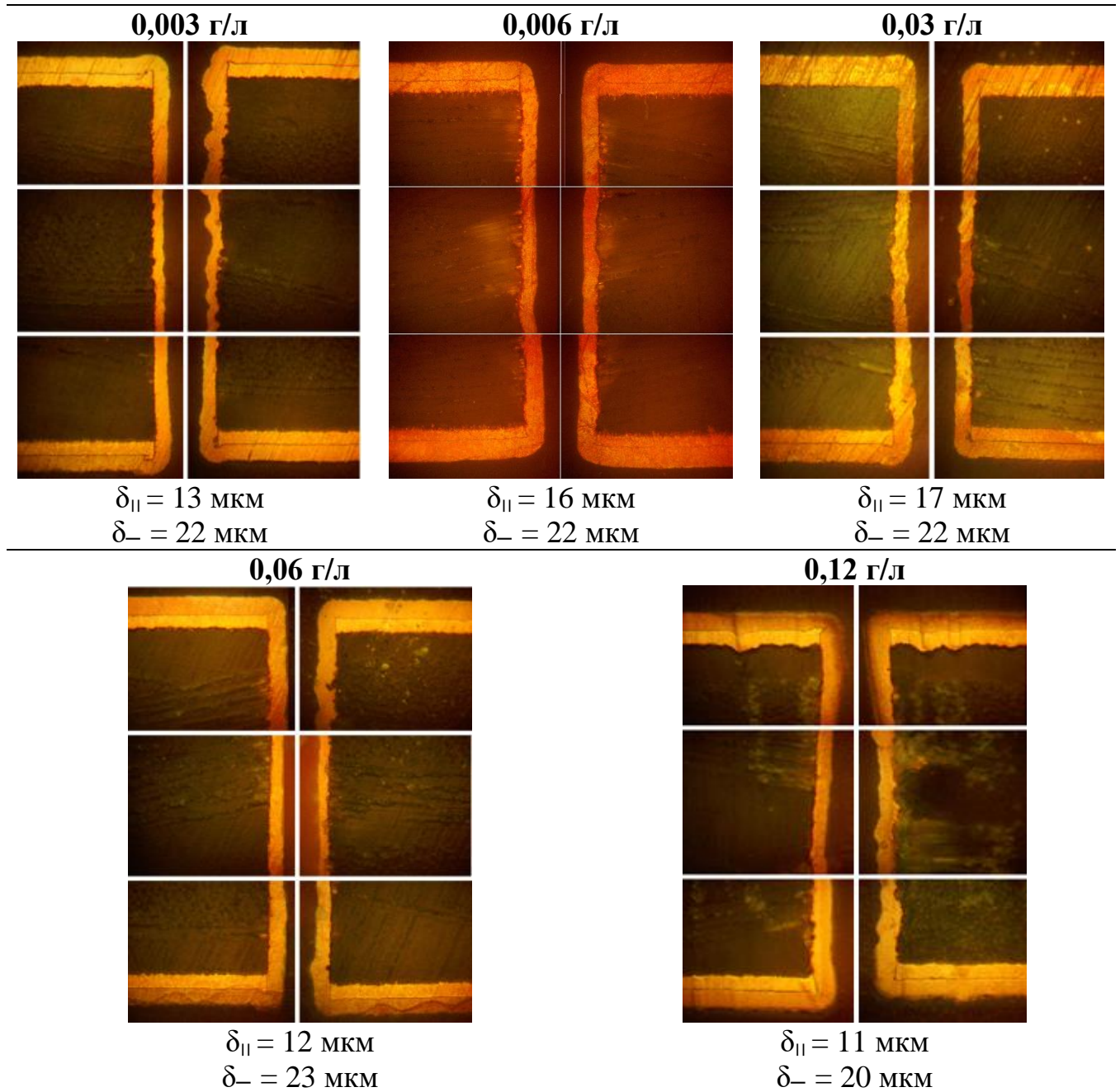


Рисунок 3.34 – Фотографии поперечных шлифов отверстий ПП Ø 0,2 мм (x500) с покрытием, полученным из электролита с ингибитором (I^1 1 г/л) и выравнивателем B^3

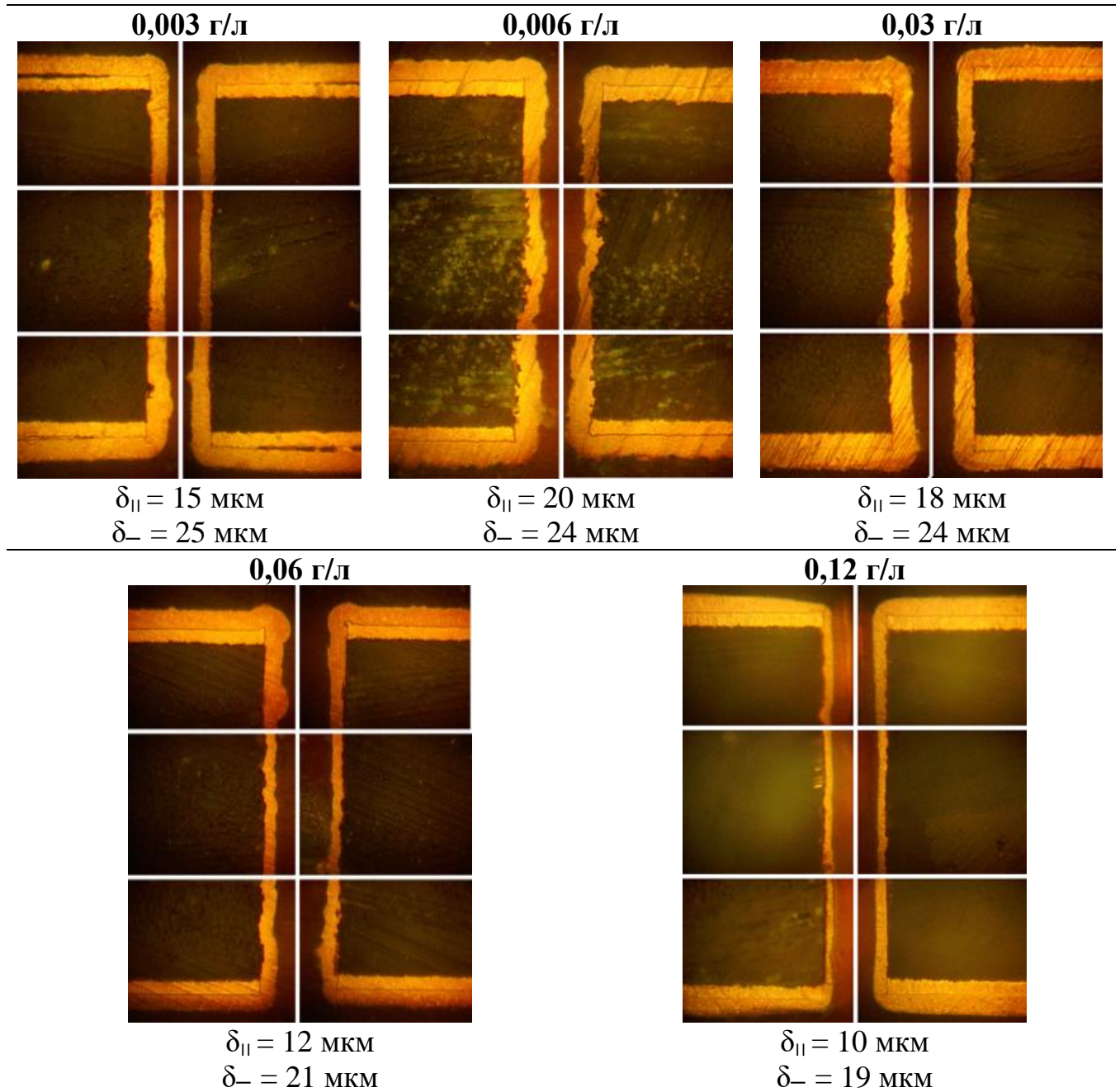


Рисунок 3.35 – Фотографии поперечных шлифов отверстий ПП Ø 0,2 мм (x500) с покрытием, полученным из электролита с ингибитором (I^1 1 г/л) и выравнивателем B^4

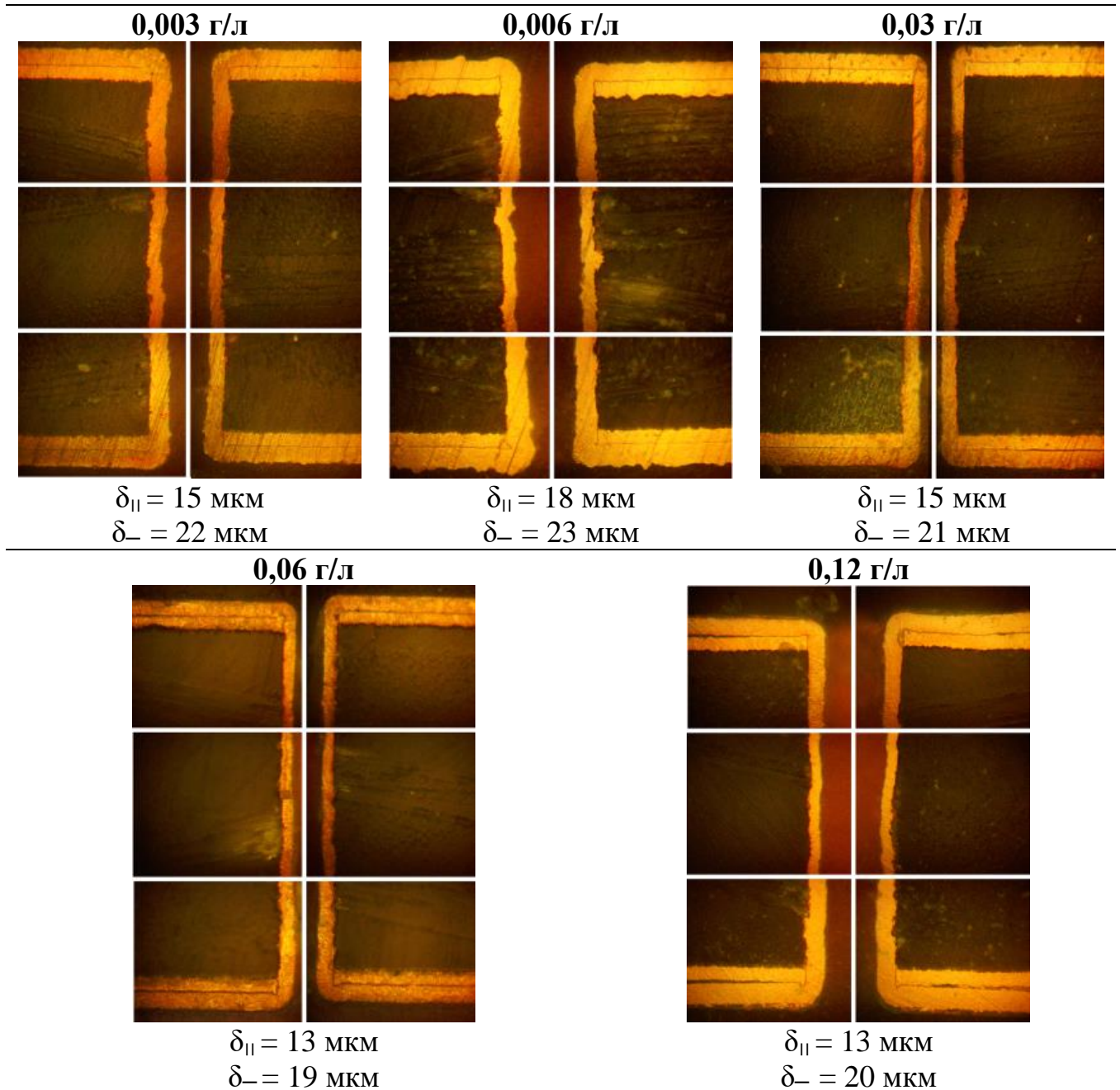


Рисунок 3.36 – Фотографии поперечных шлифов отверстий ПП Ø 0,2 мм (x500) с покрытием, полученным из электролита с ингибитором (I^1 1 г/л) и выравнивателем B^5

Как видно из приведенных фотографий, добавление выравнивателей B^1 или B^2 в раствор, содержащий ингибитор, существенно улучшает равномерность медного покрытия по толщине – нарастание покрытия на входе в отверстие существенно снижается. Следует отметить, что положительный эффект от введения этих выравнивателей сохраняется в широком интервале их концентраций (3–120 мг/л), однако при концентрации выравнивателей более 30 мг/л, соотношение толщин покрытия внутри отверстия и на поверхности тест-кулона

(PC₂) перестает удовлетворять требованию, согласно которому значение PC₂ должно быть не менее 75–80%. При использовании в качестве выравнивателей соединений В³–В⁵ равномерность покрытий также улучшается, но в существенно меньшей степени по сравнению с В¹ или В². Наиболее равномерные покрытия в этом случае формируются при содержании 6 мг/л выравнивателя в электролите.

Следует отметить, что приведенные на рисунке 3.37 значения PC коррелируют результатами определения PC на ячейке Херинга-Блюма (рисунок 3.6).

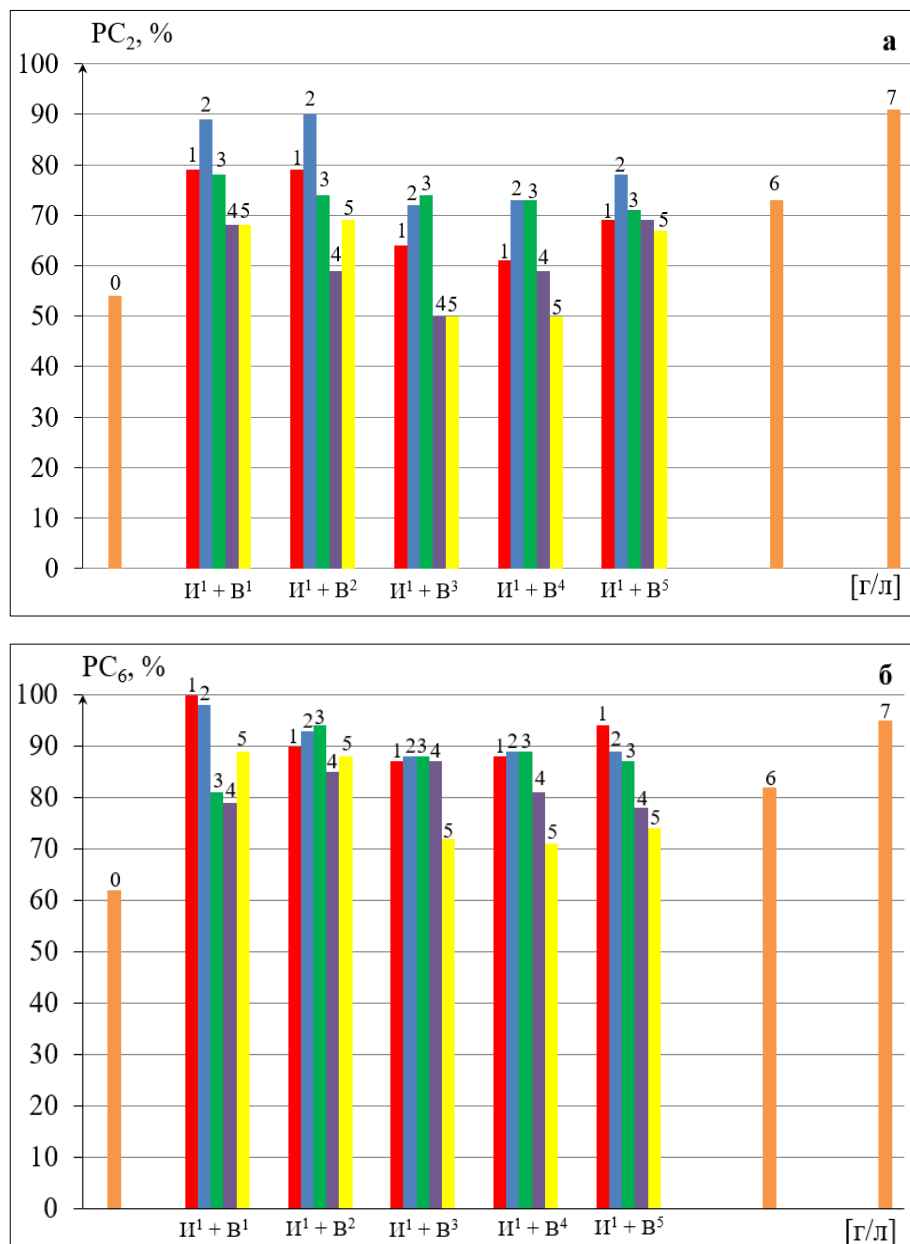


Рисунок 3.37 – Зависимость распределения медного покрытия в отверстиях ПП (а – PC₂; б – PC₆) от природы и концентрации (г/л) выравнивающей добавки: 0 – 1 И¹; 1 – 0,003; 2 – 0,006; 3 – 0,03; 4 – 0,06; 5 – 0,12; 6 – ЗИ 5 мл/л + ЗВ 3,5 мл/л; 7 – ЗИ 5 мл/л + ЗВ 3,5 мл/л + ЗУ 1,5 мл/л

Полученные результаты подтверждают гипотезу о механизме действия выравнивателей, согласно которой молекулы выравнивателя, благодаря положительному заряду на азоте, входящем в их состав, адсорбируются электростатически преимущественно на участках с бóльшей концентрацией силовых линий электрического поля, т.е. на входе в отверстия, и ингибируют там восстановление металла.

Как видно из приведенных на рисунке 3.37 диаграмм, покрытия, полученные при сочетании в растворе добавок ингибитор и выравниватель, все еще уступают по равномерности зарубежным аналогам. С целью улучшения распределения покрытия в электролиты меднения вводится третья функциональная добавка – ускоритель-блескообразователь. В настоящей работе были исследованы в качестве ускорителей пять соединений из класса тиолов и сульфокислот: $У^1–У^5$ в диапазоне от 0,001 до 0,1 г/л (для каждой из добавок исследовали 5 значений концентраций).

Приведенные в таблице 3.4 результаты свидетельствуют о том, что наиболее равномерное распределение покрытий в отверстиях и на поверхности ПП реализуется при использовании в качестве ускорителя соединения $У^1$.

Таблица 3.4 – Распределение покрытия в отверстиях и на поверхности ПП

№	Электролит, г/л	РС ₂ , %	РС ₆ , %	δ_- , мкм	$\delta_{ }$, мкм
1.	Базовый электролит	47	52	23	11
2.	1 + И ¹ + В ² + У ¹	96	100	25	24
3.	1 + И ¹ + В ¹ + У ¹	96	99	23	22
4.	1 + И ¹ + В ¹ + У ²	65	75	22	14
5.	1 + И ¹ + В ¹ + У ³	60	79	24	14
6.	1 + И ¹ + В ¹ + У ⁴	59	65	22	13
7.	1 + И ¹ + В ¹ + У ⁵	71	73	23	16
8.	Зарубежный электролит	91	95	22	20

Концентрация добавок И¹, В¹, В², У^{1–5} – 1,0; 0,006; 0,006; 0,005 г/л соответственно

Фотографии поперечных шлифов покрытий, полученных при сочетании в электролите ингибитора И¹, выравнивателя В¹ или В² и ускорителя У¹ (рисунок 3.38) свидетельствуют о том, что по равномерности покрытий, осаждающихся в

отверстиях и на поверхности тест-кулона, разработанный электролит сопоставим с зарубежным аналогом.

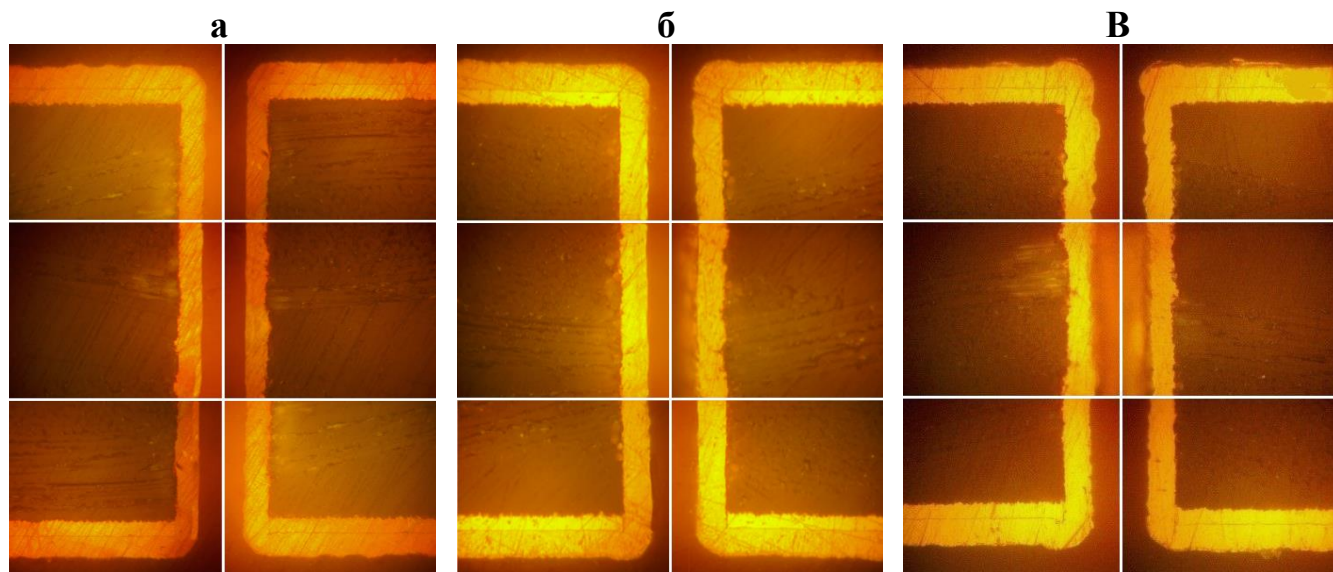


Рисунок 3.38 – Фотографии поперечных шлифов тест-купонов с отверстиями \varnothing 0,2 мм (x500) с медным покрытием, полученным в электролите (г/л): а) 1 И¹; 0,006 В¹; 0,005 У¹; б) 1 И¹; 0,006 В²; 0,005 У¹; в) зарубежный электролит

3.6. Микрорассеивающая способность электролита

Влияние добавок на микрорассеивающую способность электролита исследовано с помощью образцов с регулярным микропрофилем треугольной формы. Выравнивающую способность электролита (P) оценивали как отношение толщин медного покрытия в основании и на вершине выступа образца, т.е. идеально равномерному распределению покрытия по толщине отвечает значение: $P = \frac{\delta_v}{\delta_\lambda} = 1$.

На рисунке 3.39 приведены фотографии поперечных шлифов образцов микропрофиля с медным покрытием, осажденным из базового электролита и базового электролита без хлор-ионов, а также рассчитанные на их основе значения выравнивающей способности P электролитов. Видно, что базовый электролит в отсутствие хлор-ионов обладает отрицательным выравниванием – отношение толщины покрытия в микроуглублении (МКУ) к толщине покрытия на микровыступе (МКВ) $P = \frac{\delta_v}{\delta_\lambda} = 0,80$ (рисунок 3.39а). Это, очевидно, связано с наличием в условиях

электролиза диффузионных ограничений по разряжающимся ионам, т.е. Cu^{2+} .

При ведении в электролит хлор-ионов антивыравнивание немного усиливается: $P = 0,70$. Как было показано в п. 3.3.1, введение хлор-ионов в электролит, содержащий ионы меди и серную кислоту, облегчает процесс восстановления меди, что, по-видимому, объясняется активацией поверхности за счет адсорбции хлор-ионов (п. 3.3.1, рисунок 3.9).

По-видимому, из-за диффузионных ограничений (вследствие незначительной концентрации хлор-ионов в электролите – 70 мг-ион/л) они, адсорбируясь преимущественно на МКВ, деполяризуют восстановление меди на этих участках, что приводит к усилению отрицательного выравнивания микропрофиля (рисунок 3.39б).

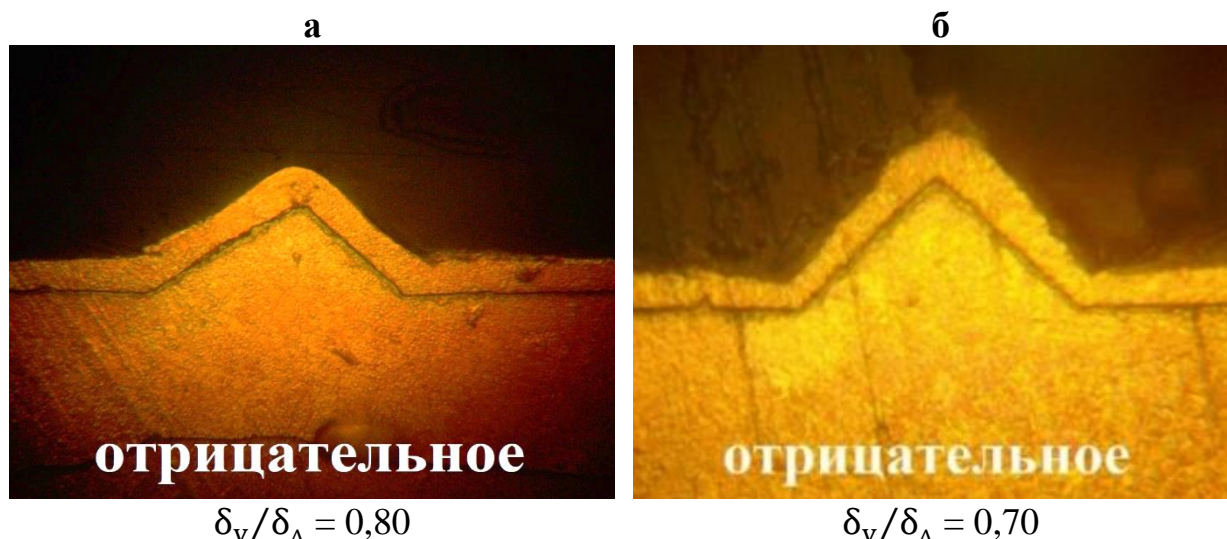


Рисунок 3.39 – Фотографии (x500) поперечных шлифов регулярного микропрофиля с медным покрытием из электролита, содержащего: а) Cu^{2+} 25; H_2SO_4 200; б) а + 70 мг-ион/л Cl^-

Из приведенных на рисунке 3.40 приведены фотографий видно, что после введения в базовый электролит ингибитора I^1 или зарубежного аналога значение P увеличивается с 0,70 до 0,84 и 0,89 для I^1 и ЗИ соответственно. Наблюдаемое незначительное улучшение равномерности покрытия связано, вероятно, с возрастанием в присутствии ингибитора поляризации процесса, приводящей к формированию более мелкокристаллических покрытий, что подтверждается СЭМ-изображениями поверхности покрытий (рисунок 3.41).

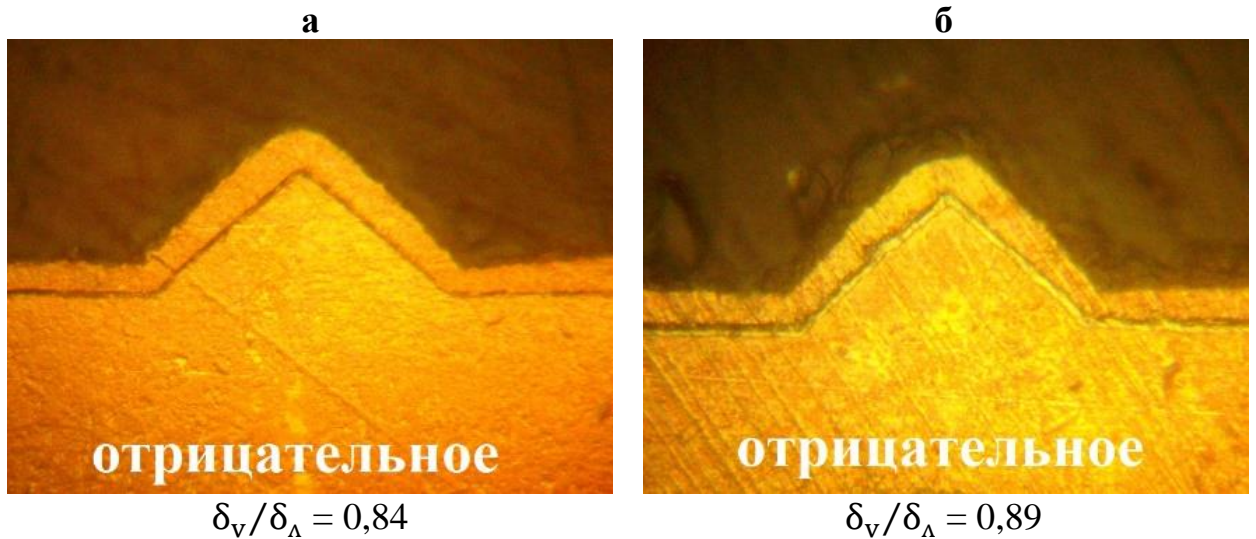


Рисунок 3.40 – Фотографии (x500) поперечных шлифов регулярного микропрофиля с медным покрытием из базового электролита с И¹ 1 г/л (а) или ЗИ 5 мл/л (б)

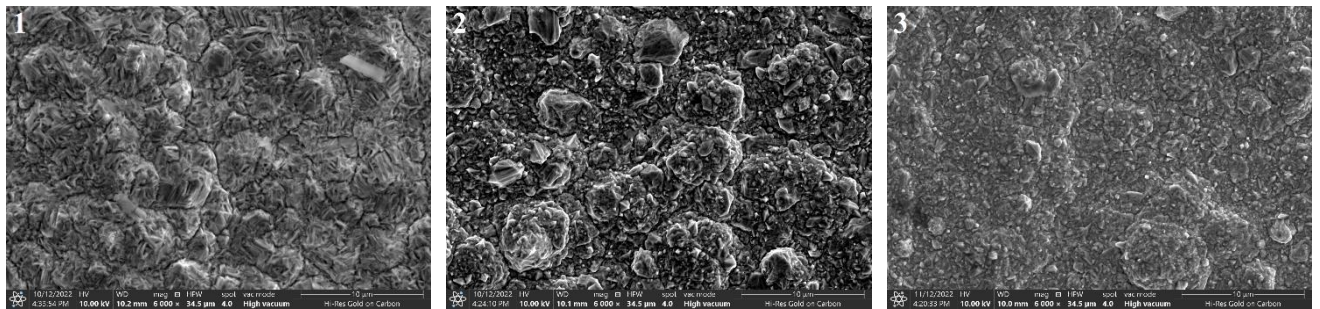


Рисунок 3.41 – СЭМ-изображения (x6000) покрытий, полученных из базового электролита (1) с добавкой И¹ 1 г/л (2), ЗИ 5,0 мл/л (3)

Учитывая, что поверхность металлического микропрофиля эквипотенциальна [140], т.е. плотность силовых линий электрического поля на МКВ и в МКУ примерно одинакова, можно предположить, что ведение в базовый раствор какого-либо из азотсодержащих соединений (В¹, В² или ЗВ) не должно существенно повлиять на микрораспределение покрытия на профиле. Полученные фотографии шлифов (рисунки 3.42 и 3.43) подтвердили, что присутствие в растворе этих соединений сказалось на микрораспределяющей способности электролита несущественно. Отношение δ_v/δ_Δ базового электролита, содержащего В¹, В² или ЗВ составило 0,94, 0,90 и 0,90 соответственно. Некоторое несущественное выравнивание, как и в случае с ингибитором, связано, по-видимому, с измельчением зерна кристаллов покрытия, что также подтверждено СЭМ-изображениями поверхности покрытий (рисунок 3.44).

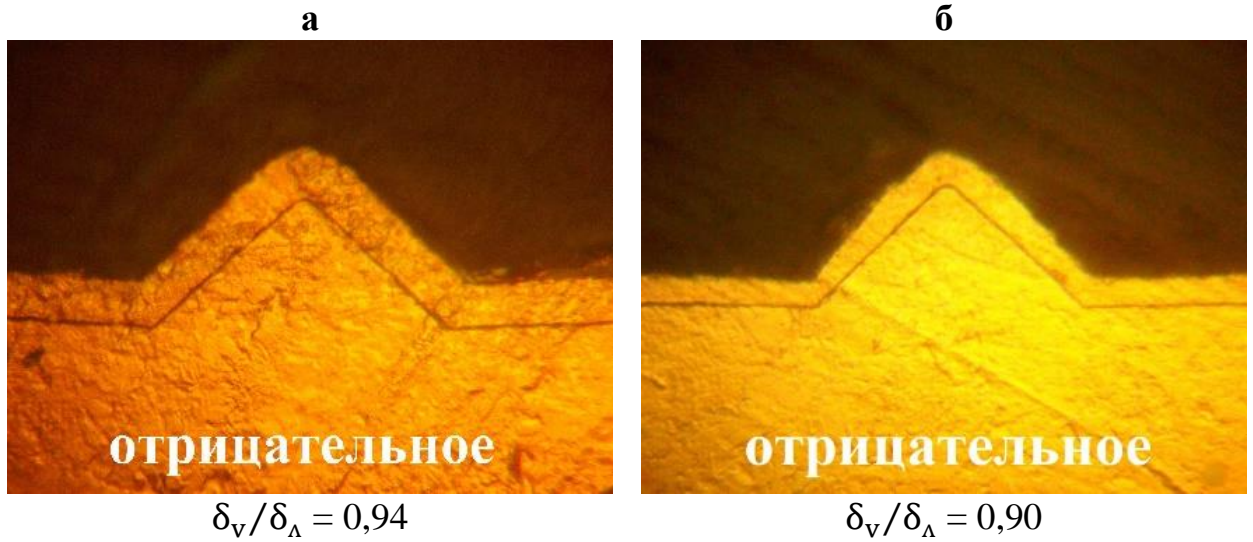


Рисунок 3.42 – Фотографии (x500) поперечных шлифов регулярного микропрофиля с медным покрытием из базового электролита с V^1 0,006 г/л (а) и ЗВ 3,5 мл/л (б)

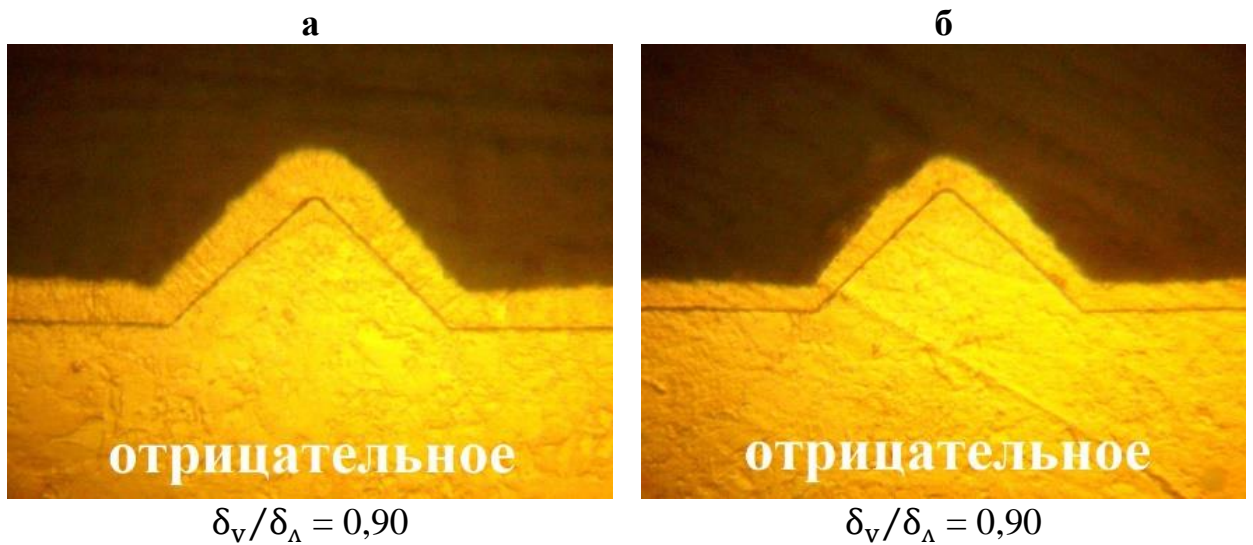


Рисунок 3.43 – Фотографии (x500) поперечных шлифов регулярного микропрофиля с медным покрытием из базового электролита с V^2 0,006 г/л (а) и ЗВ 3,5 мл/л (б)

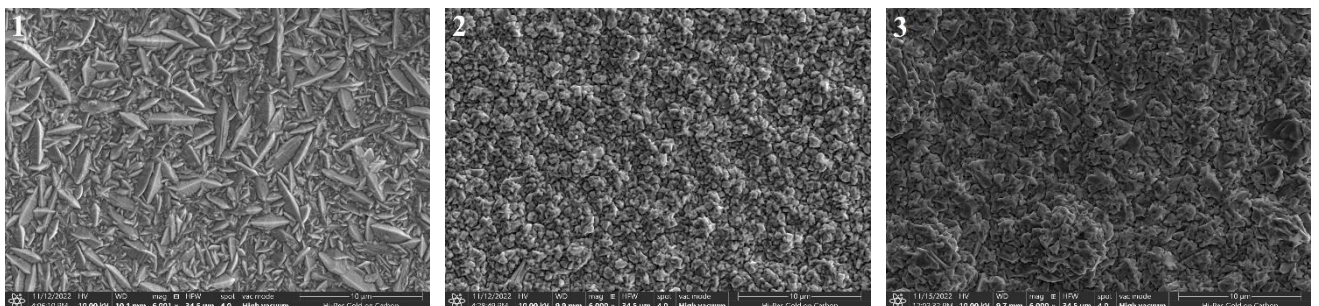


Рисунок 3.44 – СЭМ-изображения (x6000) покрытий, полученных из базового электролита с добавкой V^1 0,006 г/л (1), V^2 0,006 г/л (2), ЗВ 3,5 мл/л (3)

Положительное выравнивание на регулярном микропрофиле было получено при электроосаждении меди в растворе, содержащем добавку типа «ускоритель» – $У^1$ или ЗУ. На фотографии шлифа видно, что R в этом случае возросло с 0,70 до 1,41 и 1,37 соответственно (рисунок 3.45). Такой характер профиля свидетельствует об адсорбционно-диффузионном механизме действия добавок типа «ускоритель». Вследствие диффузионных ограничений она адсорбируется преимущественно на более доступных в диффузионном отношении микровыступах и, блокируя на них осаждение меди, способствует выравниванию микрорельефа и получению блестящих покрытий.

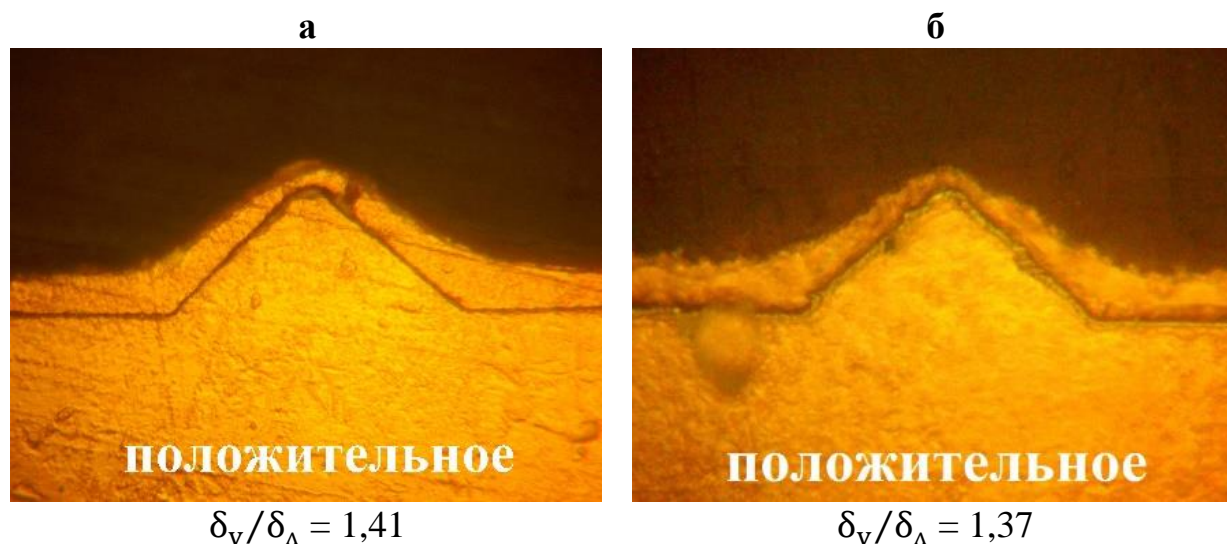


Рисунок 3.45 – Фотографии (x500) поперечных шлифов регулярного микропрофиля с медным покрытием из базового электролита с $У^1$ 0,006 г/л (а) и ЗУ 1,5 мл/л (б)

Как видно из приведенных на рисунке 3.46 фотографий в электролите, содержащем наряду с добавкой «ингибитор», добавку «ускоритель», на микропрофиле реализуется антивывравнивание $\delta_v/\delta_\Delta \sim 0,5$. По-видимому, при таком сочетании добавок, в соответствии с обсужденным в гл. 3 механизмом, добавка «ускоритель», вследствие конкурентной адсорбции, как бы «приподнимает» (вытесняет) слой ингибитора, облегчая восстановление меди, преимущественно на более доступных участках – микровыступах (из-за диффузионных ограничений по этой добавке. Это согласуется с результатами поляризационных исследований, которые показали, что введение ускорителя в

электролит, содержащий ингибитор, приводит деполяризации процесса восстановления меди. Например, добавление ускорителя $У^1$ в раствор, содержащий только ингибитор $И^1$, приводит к деполяризации процесса примерно на 130 мВ при рабочей плотности 2 А/дм² (рисунок 3.47).

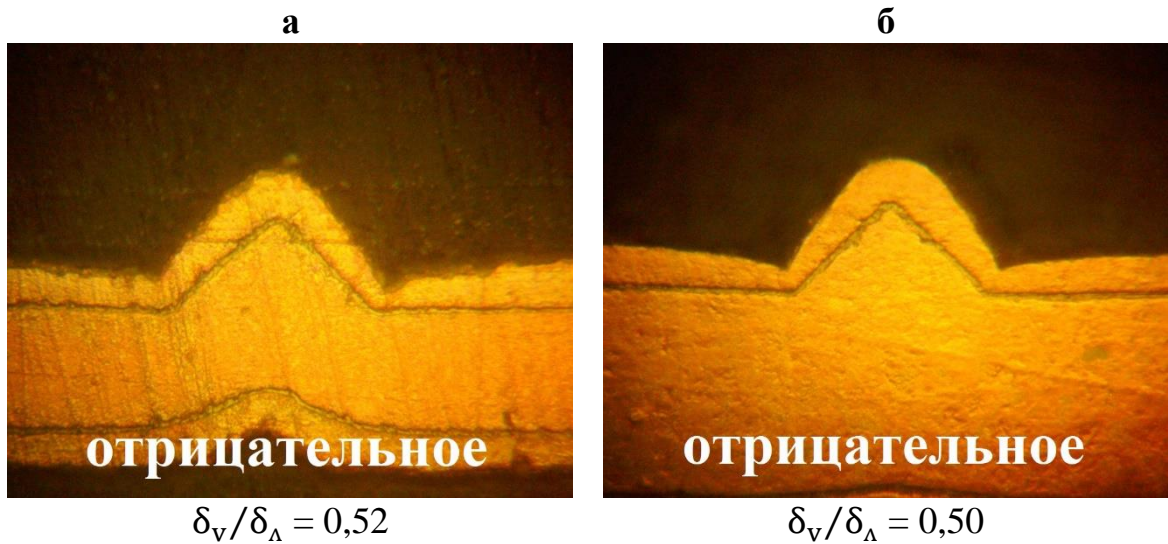


Рисунок 3.46 – Фотографии (x500) поперечных шлифов регулярного микропрофиля с медным покрытием из базового электролита с $И^1$ 1 г/л + $У^1$ 0,005 г/л (а) и ЗИ 5 мл/л + ЗУ 1,5 мл/л (б)

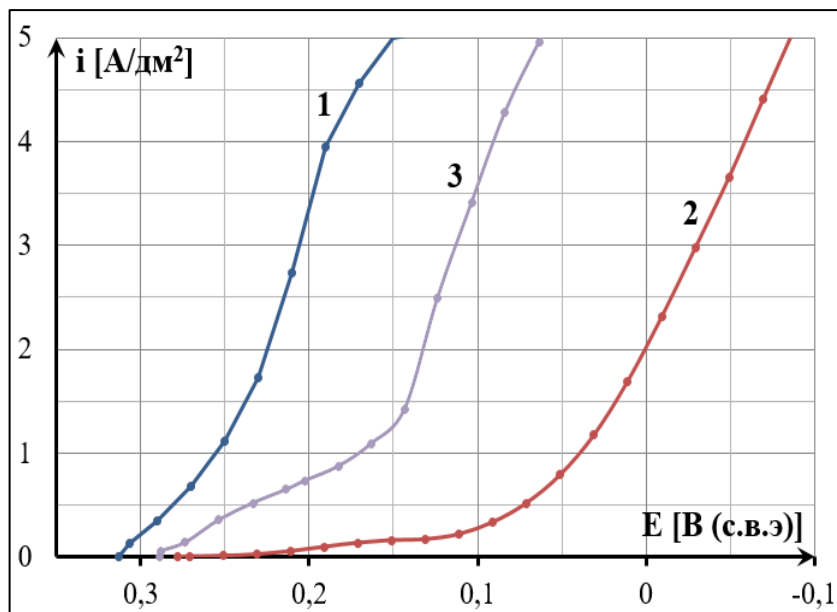


Рисунок 3.47 – Поляризационные кривые восстановления меди из базового электролита (1) с добавками: 2. $И^1$; 3. $И^1 + У^1$

При сочетании в электролите выравнивателя и ускорителя также наблюдается положительное выравнивание ($P = 1,20$) (рисунок 3.48), но менее

выраженное по сравнению с электролитом, содержащим только ускоритель значение в данном случае ниже значений микрораспределения покрытия, полученного в электролите только с ускорителем ($P = 1,41$).

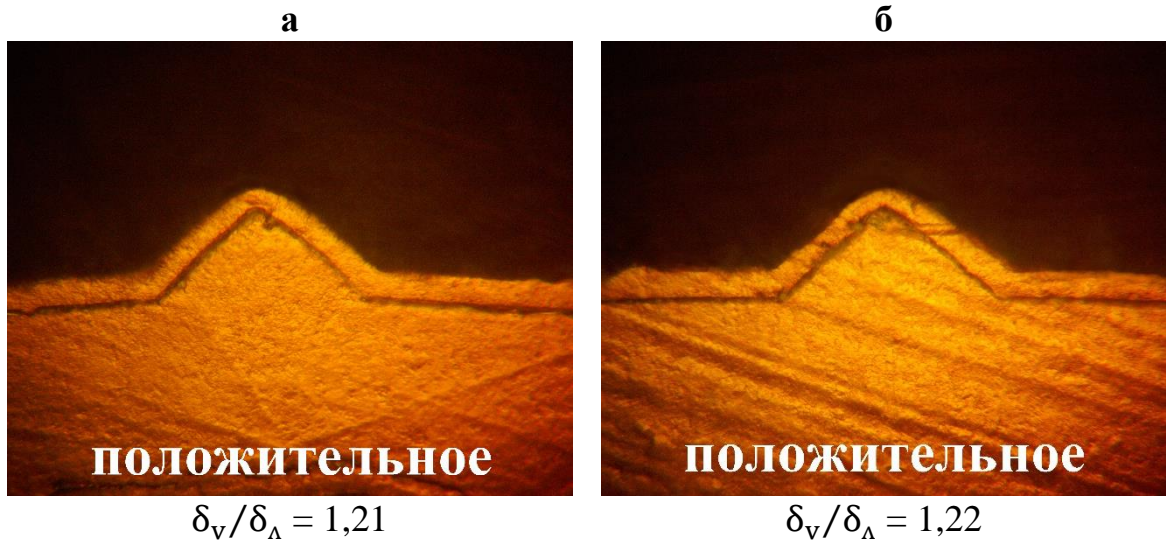


Рисунок 3.48 – Фотографии (x500) поперечных шлифов регулярного микропрофиля с медным покрытием из базового электролита с V^1 0,006 г/л + Y^1 0,005 г/л (а) и ЗВ 3,5 мл/л + ЗУ 1,5 мл/л (б)

При сочетании в электролите добавок типа «ингибитор» и «выравниватель» значения δ_v/δ_Λ близки к значениям, полученным для электролитов, содержащих эти добавки по-отдельности (рисунок 3.49).

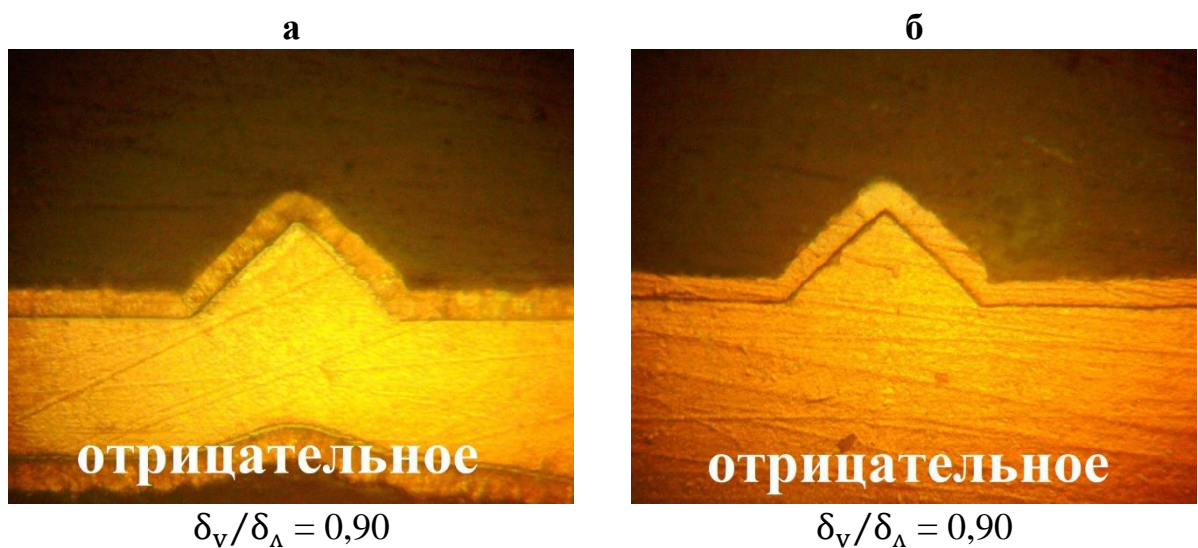


Рисунок 3.49 – Фотографии (x500) поперечных шлифов регулярного микропрофиля с медным покрытием из базового электролита с I^1 1 г/л + V^1 0,006 г/л (а) и ЗИ 5,0 мл/л + ЗВ 3,5 мл/л (б)

На рисунке 3.50 приведены фотографии поперечных шлифов образцов микропрофиля с медным покрытием, осажденным из базового электролита с добавками I^1 1 г/л, B^1 0,006 г/л и Y^1 0,005 г/л (рисунок 3.50а) и электролита с зарубежными добавками (рисунок 3.50б). Видно, что при введении в электролит, содержащий ингибитор и выравниватель, ускорителя равномерность покрытия улучшается, значение δ_v/δ_Δ возрастает с 0,9 до 1,0.

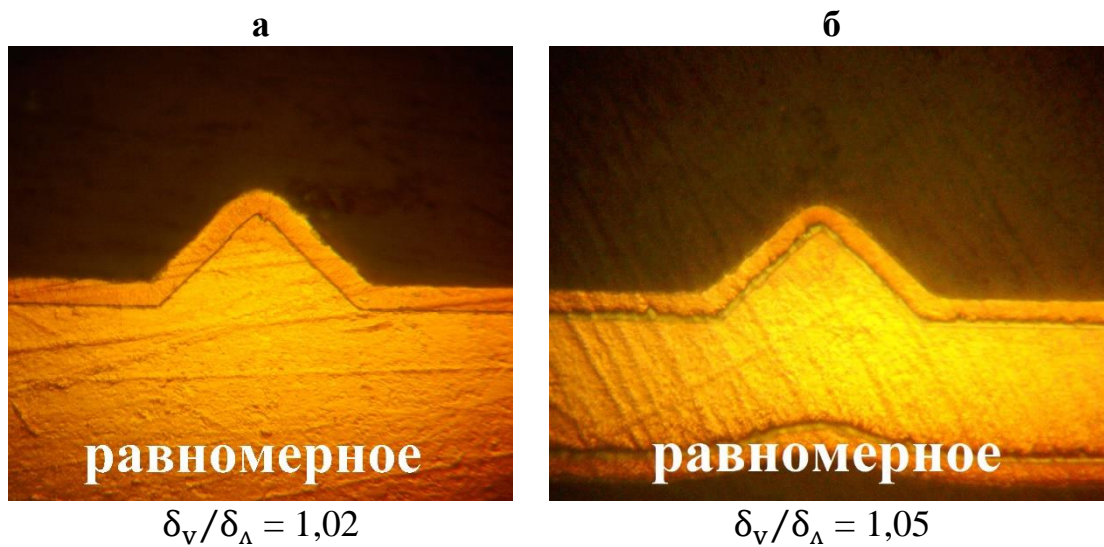


Рисунок 3.50 – Фотографии (x500) поперечных шлифов регулярного микропрофиля с медным покрытием из базового электролита с I^1 , B^1 и Y^1 (а) и электролита с зарубежными добавками (б)

Результаты исследования микрорассеивающей способности электролита с использованием инвертированной матрицы приведены (рисунки 3.51–3.52) аналогичны вышеописанным результатам для выпуклого регулярного микропрофиля. Введение ингибитора или выравнивателя в базовый электролит также способствует незначительному улучшению равномерности покрытия – P возрастает с 0,85 до 0,90 и 0,93 соответственно (рисунок 3.51а–в). При электроосаждении меди в присутствии ускорителя на микропрофиле реализуется положительное выравнивание (рисунок 3.51г), а в присутствии всех трех типов добавок в электролите происходит равномерное распределение покрытия по микропрофилю (рисунок 3.52).

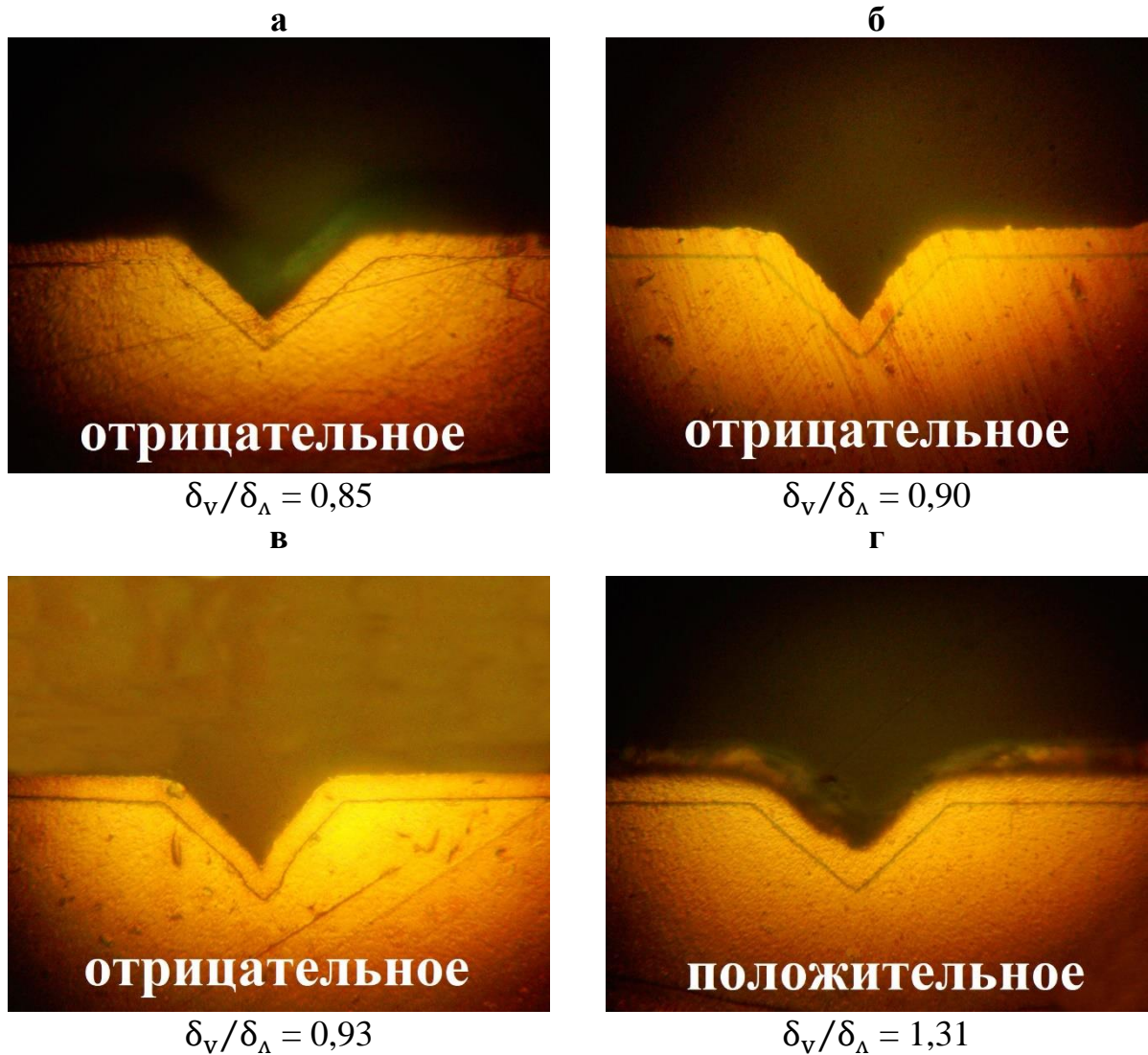


Рисунок 3.51 – Фотографии (x500) поперечных шлифов регулярного микропрофиля с медным покрытием из базового электролита (а) с I^1 1 г/л (б), V^2 0,006 г/л (в), Y^1 0,005 г/л (г)



Рисунок 3.52 – Фотография (x500) поперечного шлифа регулярного микропрофиля с медным покрытием из базового электролита с I^1 , V^1 и Y^1

3.7. Физико-механические свойства покрытий

Блеск покрытий

Было исследовано влияние на блеск покрытий добавок ускоритель-блескообразователь $У^1$ – $У^7$ (в концентрации 0,001–0,3 г/л) при сочетании их в растворе с ингибитором $И^1$ и выравнивателями $В^1$ или $В^2$.

Установлено, что только добавка $У^1$ позволяет получать блестящие покрытия в широком диапазоне концентраций 1–100 мг/л (рисунок 3.53). Дальнейшее увеличение концентрации блескообразователя приводит к снижению блеска практически в 2 раза. С остальными исследованными добавками ($У^2$ – $У^7$) не удалось получить блестящих покрытий.

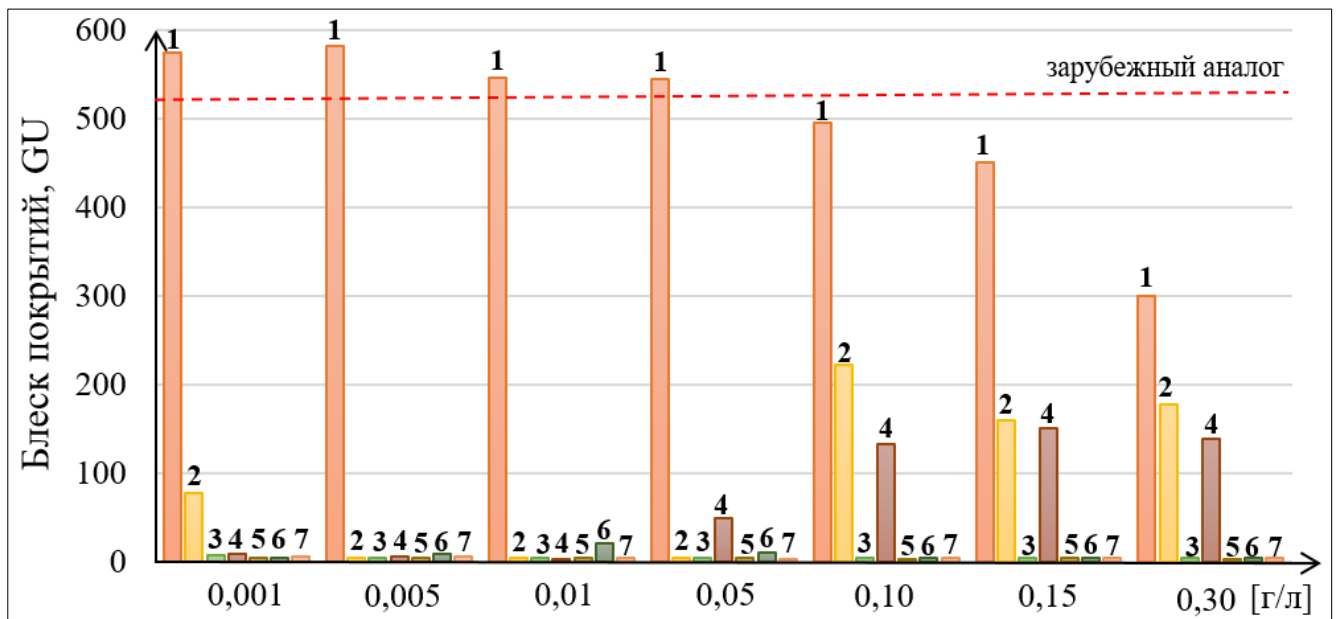


Рисунок 3.53 – Зависимость блеска покрытий от природы и концентрации серосодержащих добавок (1 – $У^1$, 2 – $У^2$, 3 – $У^3$, 4 – $У^4$, 5 – $У^5$, 6 – $У^6$, 7 – $У^7$) в сочетании с $И^1$ 1 г/л и $В^1$ или $В^2$ 6 мг/л

Следует отметить, что эффект от подобранного сочетания добавок аналогичен эффекту от введения зарубежных добавок в сернокислый электролит меднения ПП. Осаждающиеся покрытия по равномерности и блеску не уступают покрытиям, осажденным из зарубежного аналога. Блеск покрытий, осажденных в разработанном растворе, равен 550–590 GU, а в импортном аналоге 500–530 GU.

Было установлено, что на блеск покрытий влияет длина цепи

полиэтиленгликоля, выбранного в качестве добавки «ингибитор» – при использовании ПЭГ с низкой молекулярной массой получают менее блестящие покрытия (рисунок 3.54). Так, при использовании ПЭГ с ММ менее 1000 г/моль, блеск покрытий падает с 600 до 380 GU. По-видимому, это связано со структурой и размерами зерен получаемых покрытий. Известно, что для получения блестящих покрытий необходимо, чтобы размеры кристаллических граней не превышали длину самых коротких волн света в видимой области спектра [66].

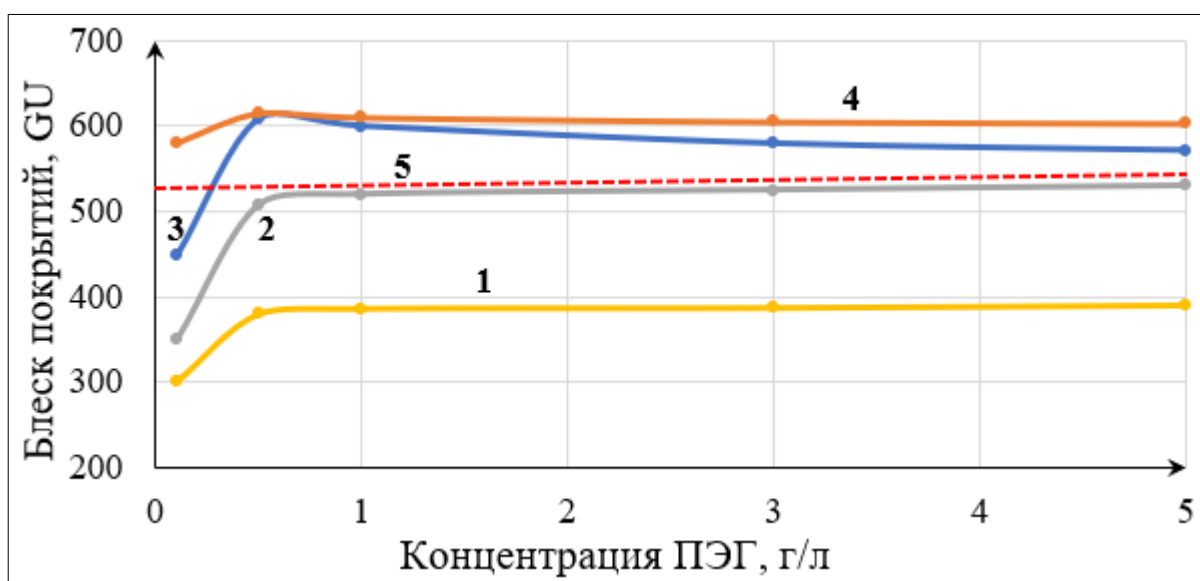


Рисунок 3.54 – Зависимость блеска покрытия от концентрации и ММ ПЭГ: 1 – 400, 2 – 1000, 3 – 1500, 4 – 4000, 5 – зарубежный аналог. Электролит (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100; H_2SO_4 (96%) 200; NaCl 0,11; B^2 0,006; Y^1 0,005

Структура покрытий

Были получены СЭМ-изображения покрытий, полученных из базового электролита с различными добавками.

Увеличение ММ полиэтиленгликоля, как и ожидалось, способствует измельчению зерна осадка (рисунок 3.55).

СЭМ-изображения покрытий, полученных в электролите с добавкой «выравниватель» или «ускоритель» представлены на рисунке 3.56. Добавки типа «выравниватель» также способствуют получению более мелкокристаллических покрытий.

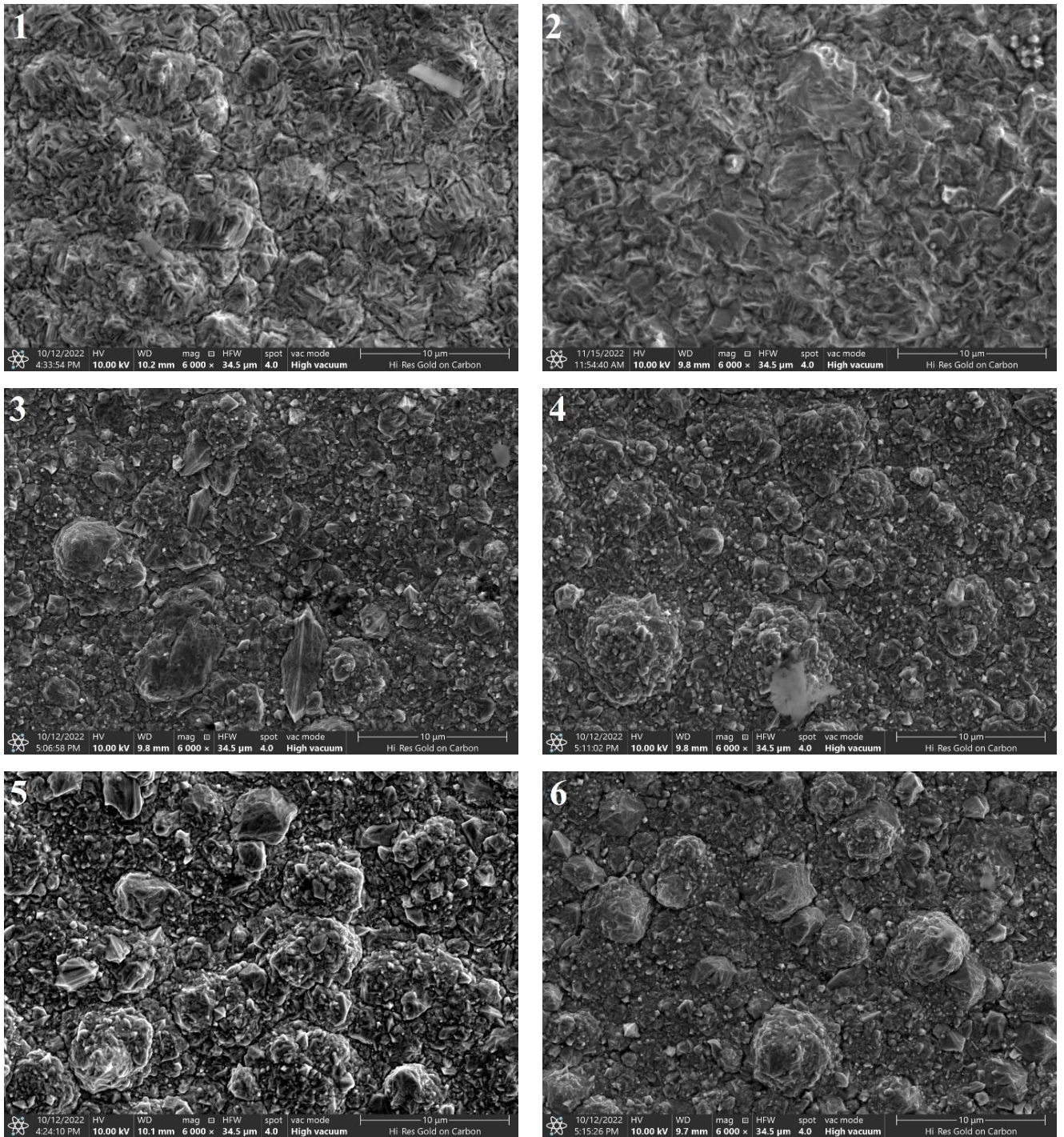


Рисунок 3.55 – СЭМ-изображения (x6000) покрытий, полученных в базовом электролите (1) с добавкой ПЭГ различной ММ (г/моль): 2 – 400, 3 – 1000, 4 – 1500, 5 – 4000, 6 – 8000

Как видно из приведенных на рисунке 3.57 по структуре и пористости медные покрытия, осажденные в разработанном электролите, практически не отличаются от зарубежного аналога. В обоих случаях формируются мелкокристаллические компактные покрытия.

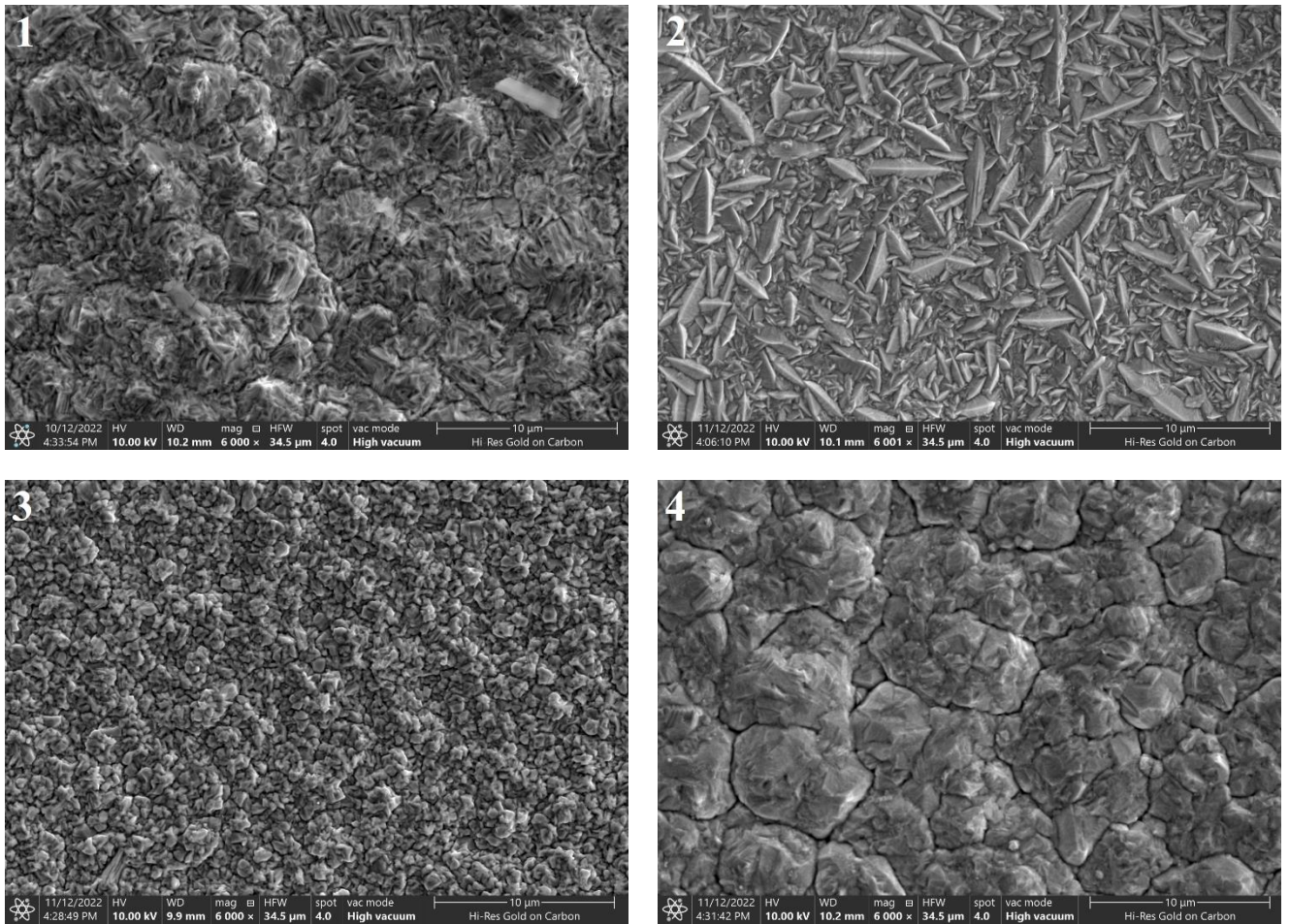


Рисунок 3.56 – СЭМ-изображения (x6000) покрытий, полученных из базового электролита (1) с добавкой B^1 (2), B^2 (3), Y^1 (4). Концентрация добавок 0,006; 0,006; 0,005 г/л

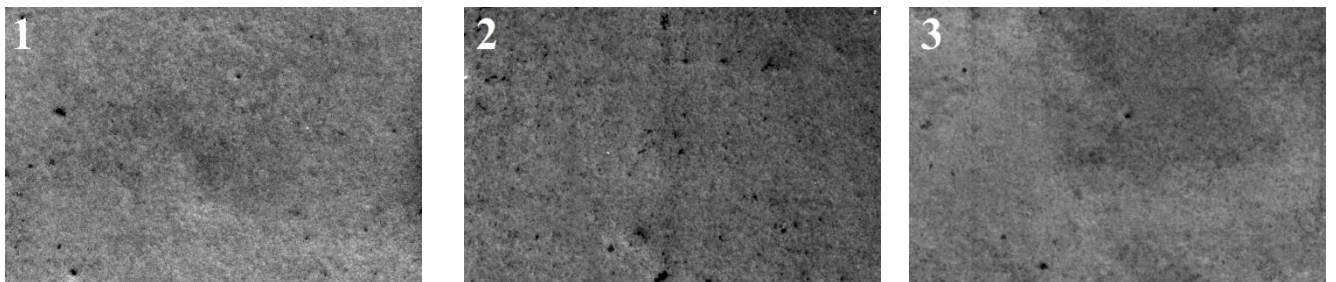


Рисунок 3.57 – СЭМ-изображения (x6000) покрытий, полученных в разработанном электролите с B^1 (1), B^2 (2) и зарубежном электролите (3)

Пластичность покрытий

Известно, что включение органических добавок в покрытие может приводить к ухудшению механических свойств, способствуя формированию хрупких осадков с высокими внутренними напряжениями. С помощью сканирующего электронного микроскопа с EDX анализатором был определен

элементный состав покрытий. Показано, что элементы N, S и C в состав покрытия не включаются, т.е. концентрация этих элементов в покрытии ниже предела обнаружения прибора (0,5 масс. %).

Была определена пластичность медных покрытий, полученных в базовом электролите и в электролите с добавками. Относительное удлинение медной фольги толщиной 50 мкм, осажденной в базовом электролите, приготовленном из реактивов квалификации «хч», составило примерно 3%.

Для удаления примесей различного рода была проведена очистка базового электролита последовательно перекисью водорода (1–2 мл/л 37% H_2O_2) и углем (1–3 г/л). Электролит с перекисью водорода выдерживался в течение 4 часов, после чего для удаления остатков перекиси электролит нагревали до 60°C и поддерживали температуру в течение 1 часа. Далее в электролит вводили уголь. Электролит с углем оставляли на 6 часов при перемешивании, после чего отфильтровывали уголь. Дополнительно была проведена проработка базового электролита в течение 4–5 часов при низких плотностях тока ($i_k = 0,5 \text{ А/дм}^2$). После проведения этих операций пластичность фольги повысилась на 5%, т.е. составила 8%.

Для определения относительного удлинения фольги, осажденной из электролита с добавками, после очистки и проработки базового электролита и введения органических добавок, была проведена еще одна проработка при $2 \text{ А}\cdot\text{ч/л}$ ($i_k = 2,0 \text{ А/дм}^2$). Установлено, что пластичность медных покрытий, осажденных из разработанного электролита, составляет 22–24%, что сопоставимо с пластичностью покрытий, осажденных из зарубежного аналога – 20–22%.

Глава 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ МЕДНЕНИЯ ОТВЕРСТИЙ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

4.1. Оптимизация состава электролита и режимных параметров

Экспериментально определены рабочие диапазоны концентраций компонентов электролита (таблица 4.1). Оптимизацию состава электролита проводили по 3-м критериям: блеск покрытий, распределение медного покрытия в отверстиях ПП и диапазон плотностей тока, при которых получали блестящее покрытие хорошего качества.

Таблица 4.1 – Диапазоны рабочих концентраций компонентов электролита

Компонент	Оптимальное значение	Рабочий интервал	Предельные значения
Cu^{2+} , г/л	25	20–30	15–35
H_2SO_4 (96%), г/л	200	180–240	160–260
NaCl , г/л	0,110	0,06–0,12	0,05–0,13
I^1 , г/л	1,0	0,2–1,0	0,1–1,2
V^1/V^2 , г/л	0,006	0,003–0,006	0,002–0,007
Y^1 , г/л	0,005	0,003–0,008	0,002–0,010

Для определения диапазона рабочих плотностей тока использовали электрохимическую ячейку с угловым катодом – ячейка Хулла.

В установленных рабочих диапазонах концентраций компонентов электролита (таблица 4.1) рассеивающая способность (определенная методом поперечных шлифов) составляла: $\text{PC}_2 = 100\%$, $\text{PC}_6 = 100\%$; блеск покрытий – 600 GU в диапазоне рабочих плотностей тока 0,5–6,0 А/дм².

Определены РС электролита, блеск покрытий и допустимый рабочий диапазон плотностей тока при выходе концентрации одного из компонентов электролита за пределы рабочего диапазона, при этом концентрация остальных компонентов раствора была оптимальной (таблица 4.2).

На основании полученных результатов были рассчитаны составы концентратов для приготовления рабочего раствора. По традиции² концентратам

² На кафедре инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках государственных заданий был разработан ряд композиций для химической и электрохимической обработки поверхности в производстве печатных плат, которым были присвоены названия УМ-Х, где УМ – Университет Менделеева, Х – наименование процесса.

были присвоены названия УМ-Г1 (концентрат добавки «ингибитор»), УМ-Г2 (концентрат добавки «выравниватель») и УМ-Г3 (концентрат добавки «ускоритель»). Составы концентратов представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.2 – Зависимость РС, блеска покрытий и рабочих плотностей тока от концентрации компонента электролита

Компонент	Концентрация, г/л	Оцениваемые параметры			
		РС ₂ , %	РС ₆ , %	Блеск, GU	Рабочий диапазон i , А/дм ²
Cu ²⁺	12,5	98	100	580	0,5–4,0
	40	90	88	500	0,5–6,0
H ₂ SO ₄	170	80	83	595	0,7–6,0
	270	Происходит пассивация анода			0,5–6,0
NaCl	0,05	75	80	400	0,5–2,0
	0,2	95	90	590	0,5–6,0
I ¹	0,2	90	92	570	0,5–3,5
	1,5	95	90	50	0,5–1,7
B ²	0	70	80	400	0,5–4,0
	0,01	94	98	580	0,5–5,0
У ¹	0	85	80	40	0,5–1,8
	0,1	95	90	450	0,5–2,0

Таблица 4.3 – Составы концентратов для гальванического меднения

Название концентрата	Состав концентрата, г/л	Кол-во на 1 л раствора, мл
Концентрат УМ-Г1	I ¹ – 200	5,0
Концентрат УМ-Г2	I ¹ /B ² – 1,71	3,5
Концентрат УМ-Г3	У ¹ – 3,33	1,5

Было исследовано влияние катодной плотности тока (рисунок 4.1) и температуры электролита (рисунок 4.2) на распределение покрытия в отверстиях печатных плат.

Установлено, что наиболее равномерные покрытия осаждаются в диапазоне плотностей тока 1–3 А/дм². При повышении плотности тока до 5 А/дм² осаждаются менее равномерные покрытия, но они все еще удовлетворяют по равномерности предъявляемым требованиям (РС>85%).

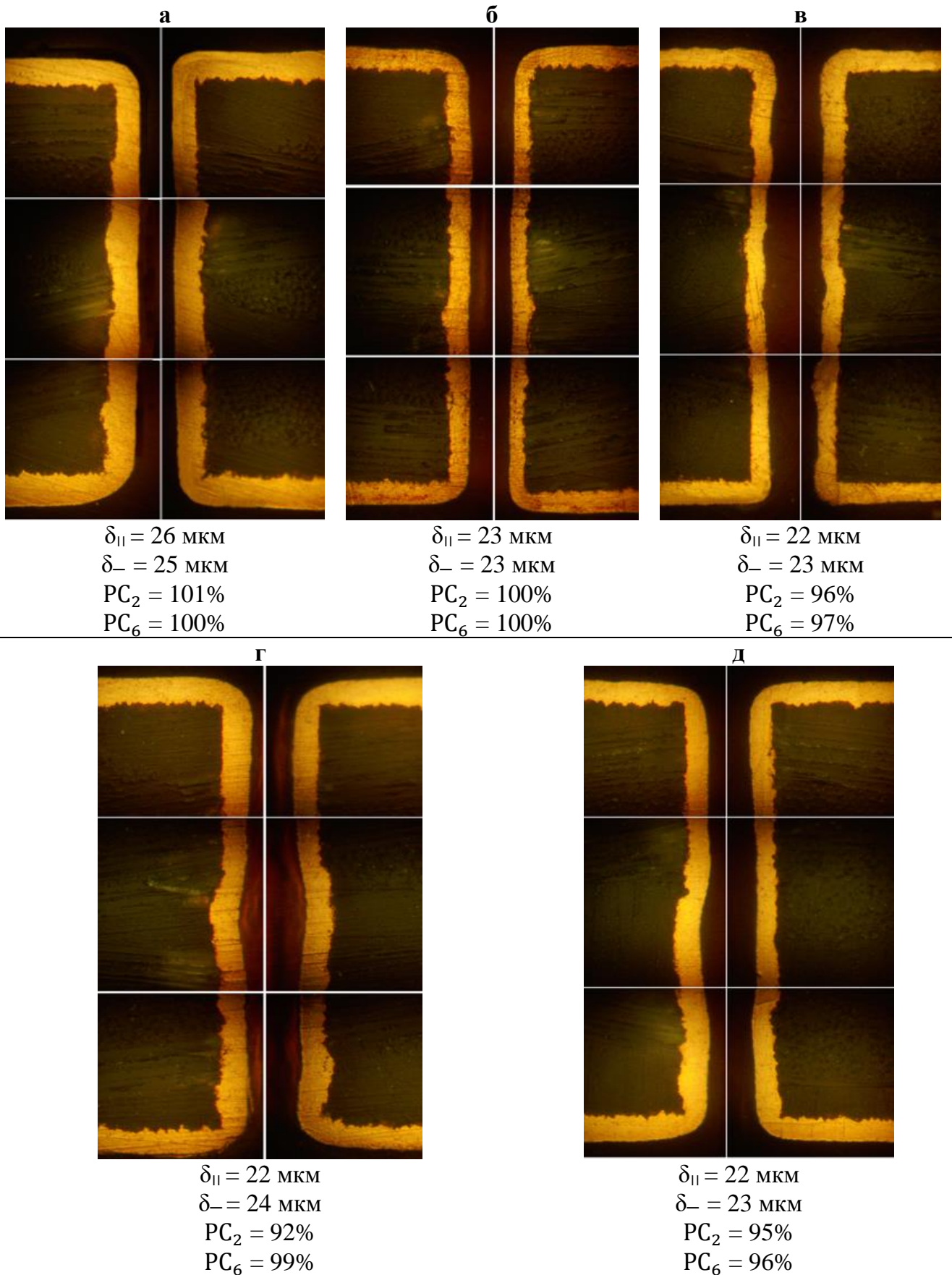


Рисунок 4.1 – Фотография поперечных шлифов отверстий $\varnothing 0,2 \text{ мм}$ (x500) с покрытием, полученным в электролите (г/л) – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100; H_2SO_4 (96%) 200; NaCl 0,11; I^1 1; B^2 0,006; Y^1 0,005, при t 25°C и i_k (А/дм²): а) 1; б) 2; в) 3; г) 4; д) 5

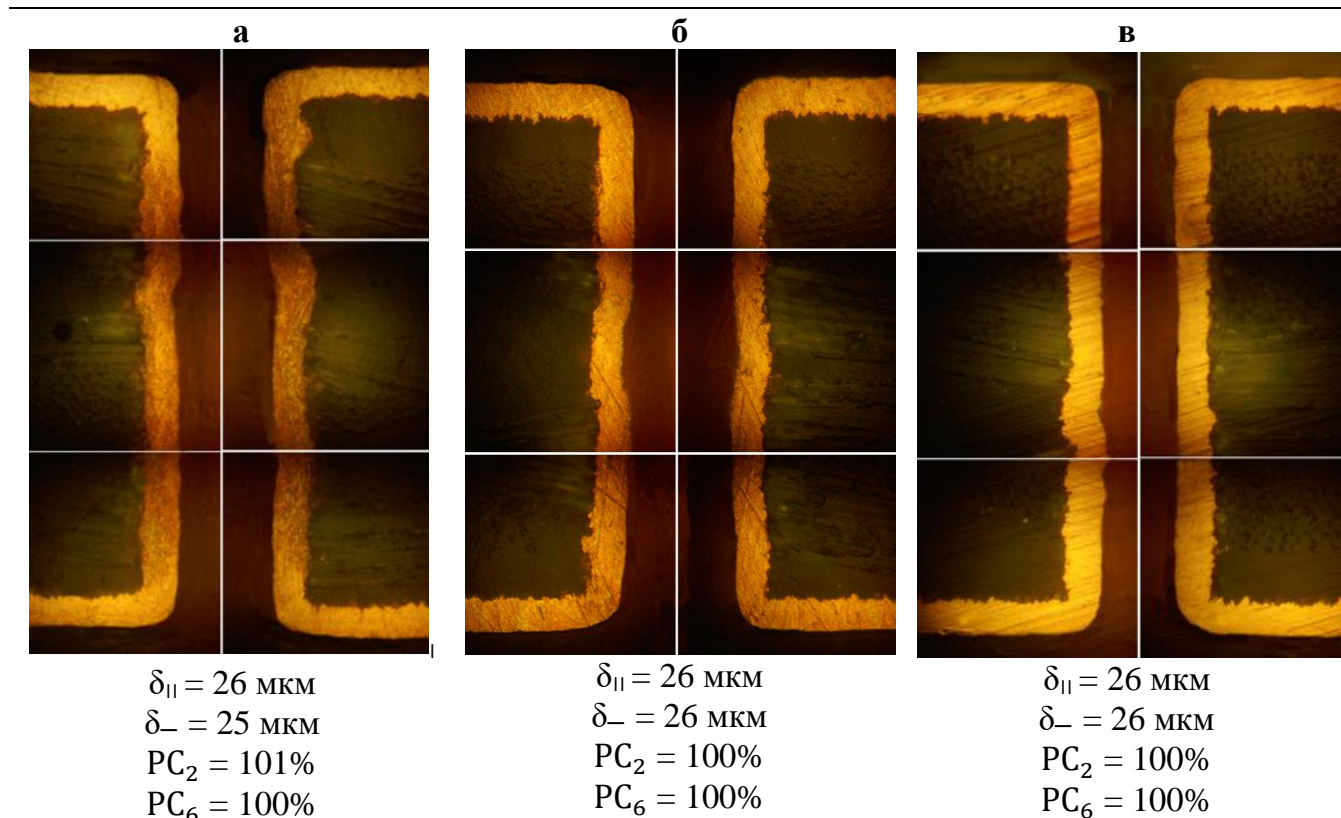


Рисунок 4.2 – Фотография поперечных шлифов отверстий $\varnothing 0,2$ мм (x500) с покрытием, полученным в электролите (г/л) – $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 100; H_2SO_4 (96%) 200; NaCl 0,11; I^1 1; B^2 0,006; Y^1 0,005, при i_k 2 А/дм² и t (°C): а) 30; б) 35; в) 40

Повышение температуры электролита с 25 до 30°C позволило повысить рассеивающую способность на ~3–5% (рисунок 4.2), дальнейшее повышение температуры на распределение покрытия не повлияло, но при температуре электролита 40°C блеск покрытий снижался с 600 GU до 300 GU.

С учетом полученных результатов выбраны технологические параметры процесса гальванического меднения (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Технологические параметры процесса гальванического меднения

Компонент/Параметр	Оптимальное значение	Рабочий интервал	Предельные значения
Продолжительность обработки	В зависимости от толщины покрытия		
Температура, °C	25	23–30	20–35
Плотность тока, А/дм ²	2,0	1,5–5,0	1,0–5,5

В электролите разработанного состава в соответствии с разработанной технологией было нанесено гальваническое медное покрытие на заготовку многослойной печатной платы толщиной 1,5 мм (8 внутренних слоев).

Фотография поперечного шлифа МПП с отверстиями $\varnothing 0,2-1,0$ мм представлена на рисунке 4.3 Предварительно образцы МПП в соответствии с технологическим регламентом прошли обработку в растворах перманганатной очистки для удаления т.н. «смира» и был нанесен слой химической меди (1 мкм).

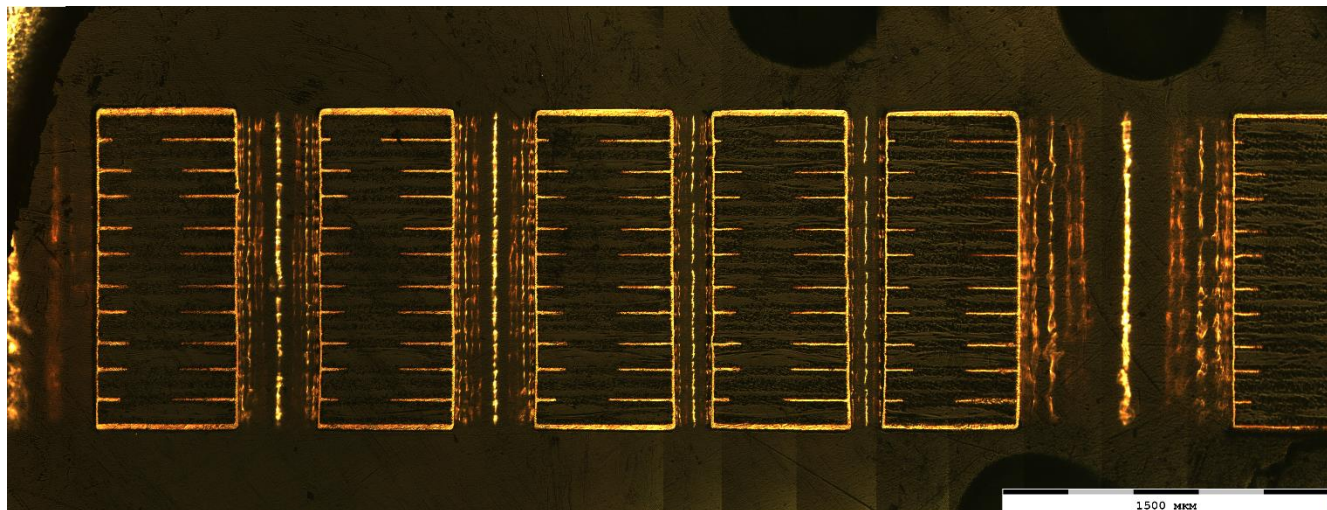


Рисунок 4.3 – Фотография поперечного шлифа многослойной печатной платы с отверстиями $\varnothing 0,2-1,0$ мм с покрытием, полученным в электролите (г/л) – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100; H_2SO_4 (96%) 200; NaCl 0,11; I^1 1; V^2 0,006; Y^1 0,005, при t 25°C и i_k 2 А/дм²

С помощью фотографий были определены значения толщин покрытия в середине отверстия ($\delta_{||}$) и на поверхности ПП (δ_{-}) и рассчитаны по уравнениям (2.2) и (2.3) значения PC_2 и PC_6 (п. 2 Методики экспериментов). На рисунке 4.4 наряду с фотографией поперечного шлифа самого малого отверстия (0,2 мм) приведены также рассчитанные значения указанных параметров.

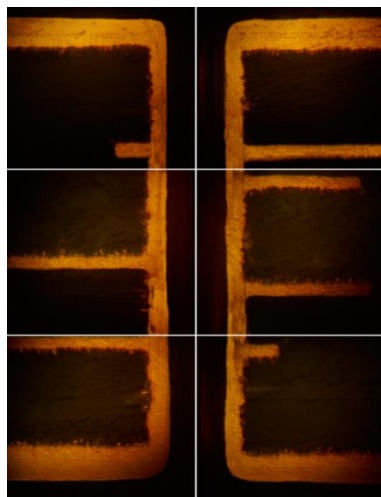


Рисунок 4.4 – Фотография поперечного шлифа отверстия $\varnothing 0,2$ мм (x500) с покрытием, полученным в электролите (г/л) – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100; H_2SO_4 (96%) 200; NaCl 0,11; I^1 1; V^2 0,006; Y^1 0,005, при t 25°C и i_k 2 А/дм²

$\delta_{||} = 22$ мкм
 $\delta_{-} = 23$ мкм
 $\text{PC}_2 = 95\%$
 $\text{PC}_6 = 96\%$

4.2. Корректировка электролита

Для разработки режима корректировки электролита производили обработку пластин одностороннего фольгированного диэлектрика (по 2 пластины в загрузке, площадью по 1,5 дм² каждая). На образцы в течение одного часа осаждали покрытие при $i_k = 2,0$ А/дм² (для осаждения покрытия толщиной 25 мкм). В начале эксперимента через каждые 100 А·ч/л методом ЦВА определяли концентрацию добавок и по результатам анализа через каждые 300 А·ч/л производили корректировку электролита добавлением концентратов УМ-Г1, УМ-Г2, УМ-Г3: 1,35 мл/л; 0,95 мл/л; 0,51 мл/л.

На рисунках 4.5–4.7 представлены графики изменения концентрации добавок в процессе эксплуатации электролита при его корректировке через каждые 300 А·ч/л, концентратами ингибитора УМ-Г1 (рисунок 4.5), выравнивателя УМ-Г2 (рисунок 4.6) и ускорителя УМ-Г3 (рисунок 4.7).

Видно, что при корректировке электролита в указанном режиме концентрация всех компонентов электролита находится в допустимых рабочих интервалах (отмечены пунктиром).

Следует отметить, что изменение концентрации основных компонентов – серной кислоты и сульфата меди – очень незначительно, поэтому корректировку электролита по ним можно проводить по результатам анализа после пропускания 1000 А·ч/л.

Общий расход концентратов на корректировку для поддержания стабильной работы электролита приведен в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Расход концентратов добавок ходе эксплуатации электролита

Концентрат	Расход на 300 А·ч/л
УМ-Г1, мл	1,35
УМ-Г2, мл	0,95
УМ-Г3, мл	0,51

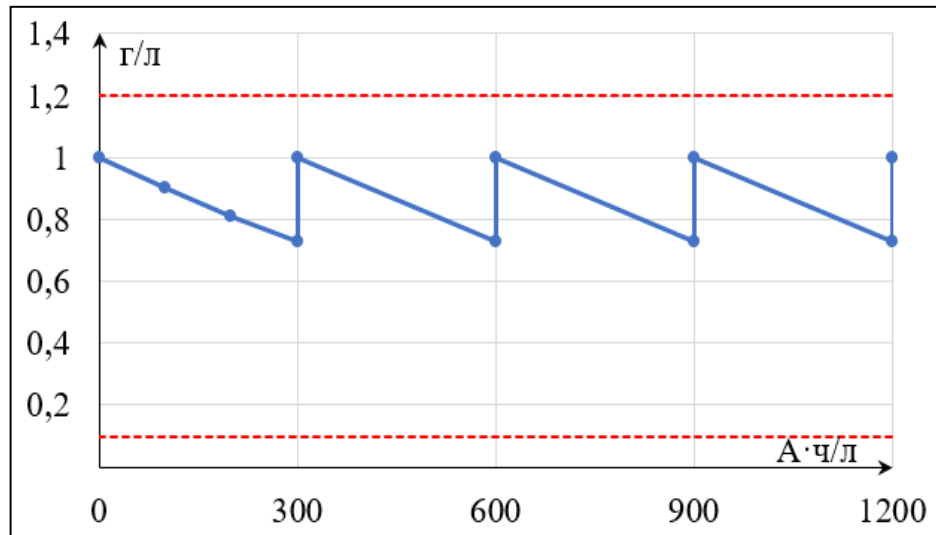


Рисунок 4.5 – Расход добавки И¹ в процессе эксплуатации электролита

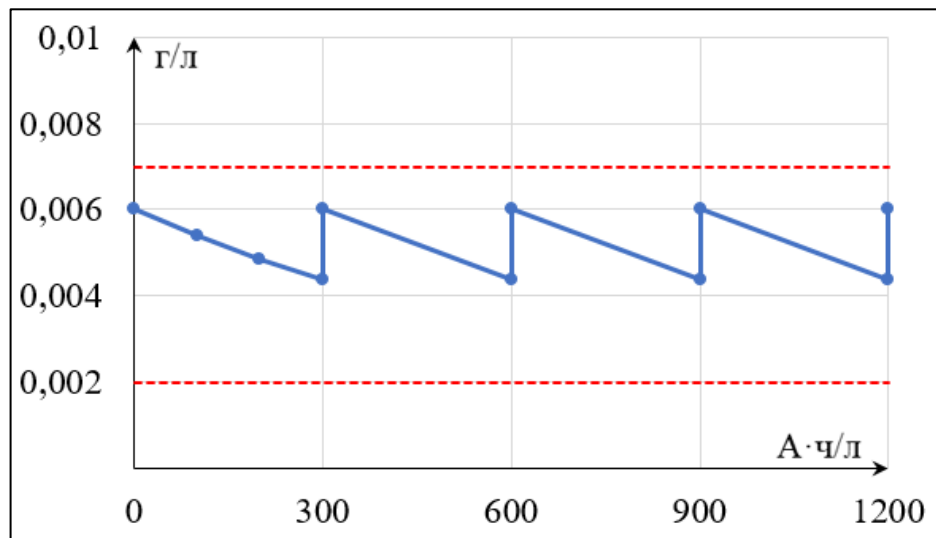


Рисунок 4.6 – Расход добавки В² в процессе эксплуатации электролита

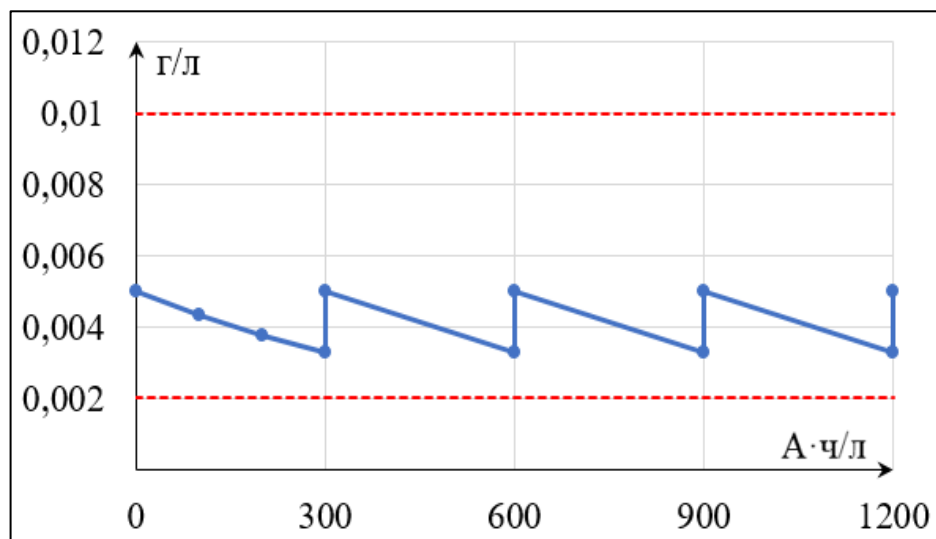


Рисунок 4.7 – Расход добавки У¹ в процессе эксплуатации электролита

4.3. Разработанная научно-техническая документация

Для контроля технологического процесса в условиях производства был разработан комплект научно-технической документации:

1. Лабораторный регламент (инв. № ЛР 26.30-082/-2022_015) на процесс химического и гальванического меднения сквозных отверстий печатных плат (Приложение А).

2. Технологическая инструкция (ТИ) на применение сернокислого электролита меднения сквозных отверстий печатных плат (Приложение Б).

3. Технические условия (ТУ) на композицию для гальванического меднения сквозных отверстий печатных плат (Приложение В).

В ТИ и ТУ отражены рекомендации по составлению рабочего электролита, ведению процесса, аналитическому контролю добавок в процессе эксплуатации, по очистке сточных вод и правила техники безопасности при работе с электролитом.

В дальнейшем планируется разработка технологических инструкции на изготовление и паспортов безопасности на каждый концентрат.

4.4. Результаты тестирования электролита в заводских условиях

Разработанная технология успешно протестирована в цехе печатных плат на АО «НИЦЭВТ», получен акт испытаний (Приложение Г).

По результатам промышленных испытаний установлено, что электролит отвечает предъявляемым требованиям по всем технологическим характеристикам (РС, τ , i), по качеству осаждаемого медного покрытия (равномерность по толщине в отверстиях и на поверхности печатной платы, блеск и пластичность) и не уступает по этим параметрам зарубежному аналогу.

Электролит рекомендуется к внедрению с целью замещения зарубежных технологий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан электролит меднения сквозных отверстий МПП, содержащий (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 60–120; H_2SO_4 (96%) 180–240; NaCl 0,06–0,12; полиэтиленгликоль 4000 0,2–1,0; 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилин хлористый или полиэтиленимин 0,003–0,006 и 3-меркапто-1-пропансульфонат натрия 0,003–0,08; позволяющий при катодной плотности тока i_k 1,5–5,5 А/дм², t 20–35°C и перемешивании за счет возвратно-поступательного движения катода получать равномерные по толщине покрытия как внутри отверстий, так и на поверхности МПП, сопоставимые по равномерности, пластичности и блеску с покрытиями, осажденными из зарубежных аналогов.

2. Установлено, что все типы добавок в сернокислые электролиты, используемые для меднения отверстий МПП, классифицируемых в литературе и на практике как «ингибиторы» (полиэтиленгликоли с различной ММ), «выравниватели» (азотсодержащие органические соединения) и «ускорители» (серусодержащие органические соединения), ингибируют процесс восстановления меди из сульфатного электролита на 160–210, 50–100 и 50–60 мВ соответственно.

3. Обнаружено, что ингибирование процесса восстановления меди из электролита, содержащего «ингибитор», усиливается при введении в электролит «выравнивателя» (примерно на 25 мВ) и ослабляется при введении в электролит «ускорителя» (примерно на 130 мВ). Но при сочетании в растворе «ингибитора» и «выравнивателя» деполаризующее действие «ускорителя» не проявляется.

4. С помощью эллипсометрии определена толщина поверхностной пленки на катоде при раздельном присутствии трех типов добавок в сернокислом электролите меднения и при различных их сочетаниях. Показано, что добавки типа «выравниватель» адсорбируются на катоде электростатически, а толщина поверхностной пленки минимальна в отсутствие катодной поляризации (7–9 нм) и возрастает до 20–38 нм с достижением значения поляризации 0,2 В.

5. Установлено, что толщина поверхностной пленки на катоде в

присутствии в сернокислом электролите меднения отверстий печатных плат добавок «ингибитор» (на примере полиэтиленгликоля 4000) или «ускоритель» (на примере 3-меркапто-1-пропансульфоната натрия) не зависит от поляризации катода и составляет 8–12 нм и 37–48 нм соответственно.

6. Показано, что при введении добавки «ускоритель» в раствор меднения, содержащий добавку «ингибитор», толщина поверхностной пленки увеличивается и принимает значение в интервале между значениями толщин при отдельном введении добавок, что свидетельствует о частичном вытеснении добавок типа «ингибитор» добавками типа «ускоритель» с поверхности электрода.

7. Установлено, что введение в базовый раствор меднения, содержащий (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100; H_2SO_4 (96%) 200, ионов хлора (70 мг-ион/л) приводит к деполяризации процесса восстановления меди (~ на 50 мВ при $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$).

8. Показано, что базовый электролит меднения в отсутствие добавок характеризуется отрицательным выравниванием – отношение толщины покрытия в микроуглублении к толщине покрытия на микровыступе $\delta_v/\delta_\lambda = 0,70$.

9. Установлено, что добавки типа «ингибитор» (на примере полиэтиленгликоля 4000) и «выравниватель» (на примере полиэтиленimina и 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилина хлористого) практически не влияют на распределение медного покрытия на регулярном микропрофиле. Добавки типа «ускоритель» (на примере 3-меркапто-1-пропансульфоната натрия) приводят к выравниванию микрорельефа в процессе электроосаждения меди.

10. Установлено, что сочетание в растворе полиэтиленгликоля 4000 (1 г/л), полиэтиленimina или 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилина хлористого (6 мг/л) и 3-меркапто-1-пропансульфоната натрия (5 мг/л) позволяет осаждать равномерные по толщине покрытия внутри и на входе в отверстия ПП.

11. Показано, что при введении в электролит 3-меркапто-1-пропансульфоната натрия (5 мг/л) блеск покрытий возрастает с 50 до 550–590 GU.

12. Определено, что относительное удлинение, а, следовательно, и

пластичность покрытий, осаждаемых в разработанном электролите на 10% выше, чем у зарубежного аналога.

13. Разработаны корректирующие концентраты и отработан режим корректировки раствора.

14. Полученные результаты могут быть использованы в производстве ПП в различных отраслях промышленной электроники, а также для развития и совершенствования теории и практики электроосаждения металлов и сплавов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВДЭ	–	вращающийся дисковый электрод
ДПП	–	двусторонняя печатная плата
ЗВ	–	зарубежный выравниватель
ЗИ	–	зарубежный ингибитор
ЗУ	–	зарубежный ускоритель
МКВ	–	микровыступ
МКУ	–	микроуглубление
ММ	–	молекулярная масса
МПП	–	многослойная печатная плата
ОПП	–	односторонняя печатная плата
ПАВ	–	поверхностно-активное вещество
ПАГ	–	полиалкиленгликоль
ПВС	–	поливиниловый спирт
ПОС	–	припой оловянно-свинцовый
ПП	–	печатная плата
ППГ	–	полипропиленгликоль
ПЭГ	–	полиэтиленгликоль
РС	–	рассеивающая способность
РЭИ	–	радиоэлектронные изделия
СДЯВ	–	сильнодействующие ядовитые вещества
СПФ	–	сухой пленочный фоторезист
СЭМ	–	сканирующий электронный микроскоп
ТИ	–	технологическая инструкция
ТПР	–	токопроводящий рисунок
ТУ	–	технические условия
ЦВА	–	циклическая вольтамперометрия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудряшов В.А., Темников С.Р., Бажанова А.И. Влияние добавок и реверсивного тока на распределение осадков металла при электрохимическом меднении // Наука без границ, 2018. № 4 (21). С. 107–111.
2. Касач А.А., Курило И.И., Радченко С.Л., Жарский И.М. Оптимизация состава сернокислого электролита меднения сложнопрофильных изделий // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология, 2018. № 1 (205). С. 142–146.
3. Гормаков А.Н., Воронина Н.А. Конструирование и технология электронных устройств приборов. Печатные платы: учеб. пособие. Томск: Издательство ТПУ, 2006. 164 с.
4. Медведев А., Сержантов А. Начальный курс производства электроники. Часть третья. Многослойные печатные платы // Технологии в электронной промышленности, 2015. № 3. С. 40–46.
5. Галаган Е.В., Коршенко И.Ф. Роль развития технологий изготовления печатных плат // Взаимодействие науки и общества: проблемы и перспективы (сборник статей Международной научно-практической конференции, Тюмень, Россия, 19 июня 2019 г.). – Уфа: OMEGA SCIENCE, 2020. С. 47–50.
6. Покровский И. Анализ российского рынка печатных плат 2015 // Компоненты и технологии, 2015. № 9. С. 78–79.
7. Медведев А.М. Технология производства печатных плат. М.: Техносфера, 2005. 360 с.
8. ГОСТ Р 53429-2009. Платы печатные. Основные параметры конструкции. М., 2018. 8 с.
9. IPC-2221A Generic standart printed board desigh. 2003. 124 p.
10. IPC-2222 Sectional standard on rigid printed board design. 1998. 37 p.
11. Гамбург Ю.Д., Зангари Дж. Теория и практика электроосаждения металлов. М.: Лаборатория знаний, 2015. 441 с.
12. Acidic aqueous composition for electrolytic copper plating: pat. WO

2018033461 AI. World Intellectual Property Organization. WO 2018033461; заявл. 10.08.2017; опубл. 22.02.2018. 65 p.

13. ГОСТ 23770–79. Платы печатные. Типовые технологические процессы химической и гальванической металлизации. М., 1995. 35 с. (Издательство стандартов).

14. ОСТ 107.460092.028-96 Платы печатные. Технические требования к технологии изготовления. М., 1997. 94 с.

15. Фазлутдинов К.К. Печатные платы. Технология изготовления [Электронный ресурс] // НПП Электрохимия: [сайт]. [2021]. URL: https://zctc.ru/sections/pechauniye_plati (дата обращения: 20.02.2023).

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

17. Брусницына Л.А., Степановских Е.И., Марков В.Ф. Технология изготовления печатных плат: учеб. пособие. Екатеринбург: Уральский университет, 2015. 200 с.

18. Технология производства печатных плат в картинках. Односторонние печатные платы [Электронный ресурс] // ООО «Резонит»: [сайт]. [2023]. URL: <https://www.rezonit.ru/directory/baza-znaniy/tekhnologiya-izgotovleniya-pechatnykh-plat-v-kartinkakh/odnostoronnie-pechatnye-platy/> (дата обращения: 20.02.2023).

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

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

21. 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/mnogosloynye-pechatnye-platy-skvoznaya-metallizatsiya/> (дата обращения: 20.02.2023).

22. Характеристика современных технологий печатных плат [Электронный

ресурс] // SMT Service: [сайт]. [2023]. URL: http://www.smtservice.ru/platy/tech_pcb.php (дата обращения: 20.02.2023).

23. Алмашкина Н.С., Данилова Е.А. К проблеме обеспечения качества металлизации отверстий // Тез. докл. Всероссийской научно-технической конференции «Полупроводниковые материалы в современной микро- и наноэлектронике», посвященной памяти д.ф.-м.н., профессора Билалова Б.А. (23–24 ноября 2020 г.). – Махачкала: Форум, 2020. С. 47–51.

24. Пирогова Е.В. Проектирование и технология печатных плат. М.: Форум, 2005. 560 с.

25. Glenn O. Mallory, Juan B. Hajdu. Electroless Plating: Fundamentals and Applications. United States of America: William Andrew, 1990. 539 p.

26. Печатные платы. Справочник в 2-х книгах. Книга 1 / под ред. Клайда Ф. Кумбза. М.: Техносфера, 2018. 1016 с.

27. Ильин В.А. Технология изготовления печатных плат. Л.: Машиностроение, 1984. 77 с.

28. Капица М.С. Подготовка поверхностей в производстве печатных плат // Технологии в электронной промышленности, 2005. № 4. С. 18–21.

29. Терешкин В.А., Григорьева Л.Н., Фантгоф Ж.Н. Подготовка поверхности и отверстий при производстве печатных плат // Технологии в электронной промышленности, 2006. № 1 (7). С. 40–43.

30. IPC-7351 Generic requirements for surface mount design and land pattern standard. 2005. 92 p.

31. Plating bath and method for depositing a metal layer on substrate: pat. US 6911068 B2. United States. US 6911068; заявл. 02.10.2001; опубл. 28.06.2005. 13 p.

32. Металлизация отверстий печатных плат [Электронный ресурс] // РТС инжиниринг: [сайт]. [2023]. URL: http://www.rts-engineering.ru/TechPro/tpPP/tpPP_b_16.shtml (дата обращения 03.12.2022).

33. Брусницына Л.А. Электрохимическая металлизация печатных плат: учеб. пособие. Екатеринбург: УрФУ, 2017. 44 с.

34. Терешкин В.А., Григорьева Л.Н., Фантгоф Ж.Н. Гальваническое

меднение прецизионных печатных плат с отношением толщины печатной платы к диаметру отверстия 15:1 // *Технология электронных средств*, 2020. № 8. С. 8–15.

35. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Технологии, характеристики, применения: учебно-справочное руководство. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Интеллект, 2018. 231 с.

36. Дасоян М.А., Пальмская А.Я., Сахарова А.В. Технология электрохимических покрытий. Л.: Машиностроение, 1989. 391 с.

37. Агладзе Р.И., Гофман Н.Г., Кудрявцев Н.Т., Кузьмин Л.Л. и др. Прикладная электрохимия. М.: Химия, 1975. 552 с.

38. Siau S., Vervaeet A., Calster A.V., Etienne Schacht. Research of novel metal-polymer binding strategies in sequential build-up technologies // 1st Flanders engineering PhD symposium, Brussels, Belgium, 11 December 2013. 044. doi: 1854/2617.

39. Терешкин В.А., Григорьева Л.Н., Фантгоф Ж.Н. Гальваническое меднение при производстве печатных плат // *Технологии электронной промышленности*, 2005. № 1. С. 16–18.

40. Федулова А.А., Котов Е.П., Явич Э.Р. Химические процессы в технологии изготовления плат. М.: Радио и связь, 1981. 131 с.

41. F. Passal. A look back in plating & surface finishing: Copper plating // *Plating and Surface Finishing*, 2006. Vol. 93. no 10. P. 38–49.

42. Медведев А.М., Семёнов П.В. Импульсная металлизация печатных плат // *Технологии в электронной промышленности*, 2005. № 4. С. 22–24.

43. Макушина Н.В., Сергеева М.Д. Анализ дефектов металлизированных отверстий печатных плат // *Технология электронных средств*, 2018. № 1. С. 3–12.

44. Капица М.С. Гальваническое меднение в производстве печатных плат // *Технологии в электронной промышленности*, 2006. № 3. С. 30–32.

45. Капица М.С. Гальваническая металлизация в производстве печатных плат // *Технологии в электронной промышленности*, 2006. № 2 (8). С. 20–24.

46. Кругликов С.С., Космодамианская Л.В., Кравченко Д.В., Одиноква И.В. Рассеивающая способность электролитов меднения с высокой концентрацией

серной кислоты // Гальванотехника и обработка поверхности, 2015. Т. 23. № 3. С. 35–39.

47. Supracid TP: технологическая инструкция (TDS) // Atotech Deutschland GmbH. 2018. 45 с.

48. Supracid TP1: технологическая инструкция (TDS) // Atotech Deutschland GmbH. 2018. 44 с.

49. Supracid TP3: технологическая инструкция (TDS) // Atotech Deutschland GmbH. 2018. 55 с.

50. Supracid TLC: технологическая инструкция (TDS) // Atotech Deutschland GmbH. 2016. 65 с.

51. InPro A300: технологическая инструкция (TDS) // Atotech Deutschland GmbH. 2013. 35 с.

52. Химические процессы Atotech для производства печатных плат [Электронный ресурс] // ООО «Остек-Сервис-Технология»: [сайт]. [2023]. URL: <https://ostec-st.ru/catalog/equipment/khimicheskie-protsessy-atotech-dlya-proizvodstva-pечатnykh-plat/> (дата обращения: 02.11.2023).

53. Copper Plating Additive CB-203: технологическая инструкция (TDS) // Petrocommerz. 2023. 7 с.

54. Blind Via Copper Plating Additive CVP-99: технологическая инструкция (TDS) // Petrocommerz. 2023. 6 с.

55. Blind Via Filling Additive CVF-200: технологическая инструкция (TDS) // Petrocommerz. 2023. 6 с.

56. Рыжов Н.М. Исследование факторов, влияющих на качество гальванического осаждения меди в производстве печатных плат // Тез. докл. III Международного научно-технического форума «Современные технологии в науке и образовании – СТНО-2020» (Рязань, Россия, 04–06 марта 2020 г.). – Рязань: ИП Коняхин А.В. (Book Jet), 2020. Т. 3. С. 90–93.

57. Chong Wang, Jinqiu Zhang, Peixia Yang, Maozhong An. Through-hole filling by copper electroplating using sodium thiazolinyldithiopropene sulfonate as the single additive // International Journal of Electrochemical Science, 2012. Vol. 7. no 11.

P. 10644–10651.

58. Schlesinger M., Paunovic M. Modern electroplating: fifth edition // USA: Wiley, 2014. 736 p.

59. Saures bad zur galvanischen abscheidung von kupferüberzügen und verfahren unter verwendung dieser combination: pat. EP 0554275 B1. European Patent Office. EP 0554275; заявл. 11.10.1991; опубл. 14.12.1994. 12 p.

60. Acidic bath for electrolytically depositing a copper deposit containing halogenated or pseudohalogenated monomeric phenazinium compounds: pat. US 2007/0108062 A1. United States. US 2007/0108062; заявл. 09.11.2004; опубл. 17.05.2007. 12 p.

61. Methods in electroanalytical techniques to analyze organic components in plating baths: pat. US 6808611B2. United States. US 6808611; заявл. 27.06.2002; опубл. 26.10.2004. 24 p.

62. Process for the electrolytic deposition of copper and arrangement for carrying out the process: pat. DE 4344387 C2. Germany. DE 4344387; заявл. 24.12.1993; опубл. 05.09.1996. 17 p.

63. Method of electroplating uniform copper layer on the edge and walls of though holes of a substrate: pat. EP 2465976 A1. European Patent Office. EP 2465976; заявл. 13.12.2011; опубл. 20.06.2012. 17 p.

64. Acid copper plating and additive composition therefor: pat. US 4038161 A. United States. US4038161; заявл. 03.05.1976; опубл. 26.07.1977. 6 p.

65. Plating bath and method: pat. US 8268157 B2. United States. US8268157; заявл. 15.03.2010; опубл. 18.09.2012. 10 p.

66. Березин Н.Б., Межевич Ж.В. Развитие теории блескообразования // Вестник технологического университета, 2016. Т. 19. № 9. С.60–62.

67. Кайкарис В.А. Двухфакторная теория блескообразования // Электрохимия, 1967. Т. 3. № 10. С. 1273–1279.

68. Геренрот Ю.Е., Лейчикс Д.Л. Адсорбционно-диффузионная модель блескообразования при электрокристаллизации металлов // Электрохимия, 1977. Т. 13. № 3. С. 341–345.

69. Yokoi M., Konishi S. Interactions of Cl^- and brightener-components in copper plating from an acid sulfate bath // *Journal of The Surface Finishing Society of Japan*, 1983. Vol. 34. P. 434–439. doi: 10.5104/jiep.25.196.

70. Kazuo Kondo, Rohan N. Akolkar, Dale P. Barkey, Masayuki Yokoi. Copper electrodeposition for nanofabrication of electronics devices. New York: Springer, 2014. 282 p.

71. Wand Ch., Zhang J., Yang P., An M. Electrochemical behaviors of Janus Green B in through-hole copper electroplating: An insight by experiment and density functional theory calculating using Safranin T as a comparison // *Electrochimica Acta*, 2013. Vol. 92. no 1. P. 356–364. doi: 10.1016/j.electacta.2013.01.064.

72. Chen Tz-Ch, Tsai Ya-L, Hsu Ch-F, Dow W-P et. al Effects of brighteners in a copper plating bath on throwing power and thermal reliability of plated through holes // *Electrochimica Acta*, 2016. Vol. 212. no 10. P. 572–582. doi: 10.1016/j.electacta.2016.07.007.

73. Kevin G. Schmitt, Ralf Schmidt, H. Frank von-Horsten, Grigory Vazhenin et. al 3-Mercapto-1-Propanesulfonate for Cu electrodeposition studied by in situ shell-isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy, density functional theory calculations, and cyclic voltammetry // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015. Vol. 119. no 41. P. 23453–23462. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b06274.

74. Lee H., Chen Ch-M. Impurity effects in electroplated-copper solder joints // *Metals*, 2018. Vol. 8. no 6. 388. doi:10.3390/MET8060388.

75. Медведев А.М. Металлизация глубоких отверстий // *Технологии в электронной промышленности*, 2013. № 4. С. 18–26.

76. «Блестящие электролитические покрытия». Под ред. Ю. Матулиса. Вильнюс: Минтис, 1969. 613 с.

77. Shao W., Pattanaik G., Zangari G. Influence of chloride anions on the mechanism of copper electrodeposition from acidic sulfate electrolytes // *Journal of The Electrochemical Society*, 2007. Vol. 154. no 4. P. 201–207. doi: 10.1149/1.2434682.

78. Kurt R. Hebert, Saikat Adhikari, Jerrod E. Houser. Chemical mechanism of suppression of copper electrodeposition by poly(ethylene glycol) // *Journal of the*

Electrochemical Society, 2005. Vol. 152. no 5. P. 324–329. doi: 10.1149/1.1882112.

79. Медведев А.М., Мылов Г.В. Пластичность медного покрытия в отверстиях печатных плат. Результаты последних исследований // Гальванотехника и обработка поверхностей, 2012. Т. 20. № 3. С. 47–52.

80. Металлизация отверстий печатных плат [Электронный ресурс] // ООО «РТС Инжиниринг»: [сайт]. [2023]. URL: http://www.rts-engineering.ru/TechPro/tpPP/tpPP_b_16.shtml (дата обращения: 02.11.2023).

81. Лежава Т.И., Меладзе К.Г., Цанавя Б.В. Влияние некоторых анионов на кинетику разряда меди // Тез. докл. Всесоюзного симпозиума «Двойной слой и адсорбция на твердых электродах» (25–27 июня 1975 г.). – Тарту: Тартуский государственный университет, 1975. С. 146–146.

82. Soares D.M., Wasle S., Weil K.G., Doblhofer K. Copper ion reduction catalyzed by chloride ions // Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002. Vol. 532. no 1–2. P. 353–358. doi: 10.1016/S0022-0728(02)01050-1.

83. Lang G.G., Ujvari M., Horanyi G. New EQCM, voltammetric and radiotracer evidences proving the role of Cu^+ ions in the behavior of the Cu^{2+} –Cu system // Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002. Vol. 522. no 2. P. 179–188. doi: 10.1016/j.electacta.2006.09.052.

84. Dow W-P, Huang H-Sh, Yen M-Ya, Huang H-Ch. Influence of convection-dependent adsorption of additives on microvia filling by copper electroplating // Journal of The Electrochemical Society, 2005. Vol. 152. no 6. P. 425–434. doi: 10.1149/1.1901670.

85. Kazuo Kondo, Toshiaki Matsumoto, Keiji Watanabe. Role of additives for copper damascene electrodeposition experimental study on inhibition and acceleration effects // Journal of The Electrochemical Society, 2004. Vol. 151. no 4. P. 250–255. doi: 10.1149/1.1649235.

86. Reid J. Copper electrodeposition: Principles and recent progress // Japanese Journal of Applied Physics, 2001. Vol. 40 (Part 1, no 4B). P. 2650–2657. doi: 10.1143/JJAP.40.2650.

87. Кругликов С.С. Выравнивающая способность электролитов и

микрogeометрические характеристики поверхности электроосажденных металлов // *Электрохимия*, 2001. Т. 37. № 7. С. 776–779.

88. A kind of acid electrochemical copper-plating technique: pat. CN 107675218 A. China. CN 107675218; заявл. 30.09.2017; опубл. 09.02.2018. 9 p.

89. Dharmarathna S., Li I., Bowerman W. High throw DC acid copper formulation for vertical continuous electroplating processes // *IPC APEX Expo*, 2017. Vol. 7. P. 14–16.

90. Михайлова И.Ю., Шишкина С.В. Теоретические основы электрохимической технологии. Киров: Изд-во ВятГУ, 2010. 85 с.

91. Wei Wang, Ya-Bing Li. Effect of Cl^- on the adsorption-desorption behavior of PEG // *Journal of The Electrochemical Society*, 2008. Vol. 155. no 4. P. 263–269. doi: 10.1149/1.2834907.

92. Min Tan, John N. Harb. Additive behavior during copper electrodeposition in solutions containing Cl^- , PEG, and SPS // *Journal of The Electrochemical Society*, 2003. Vol. 150. no 6. P. 420–425. doi: 10.1149/1.1570412.

93. M. Yokoi, S. Konishi, T. Hayashi. Adsorption behavior of polyoxyethyleneglycole on the copper surface in an acid copper sulfate bath // *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, 1984. Vol. 52. no 4. P. 218–223. doi:10.5796/KOGYOBUTSURIKAGAKU.52.218.

94. Kurt R. Hebert. Role of chloride ions in suppression of copper electrodeposition by polyethylene glycol // *Journal of The Electrochemical Society*, 2005. Vol. No 5. P. 283–287. doi: 10.1149/1.1878372.

95. Ren P., An M., Yang P., Zhang J. Unveiling the synergistic inhibition of Cl^- copper plating: Pivotal roles of adsorption and desorption // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021. Vol. 898. P. 115624. doi: 10.1016/j.jelechem.2021.115624.

96. Dow W.-P., Chen H.-H., Yen M.-Ya., Liu Ch.-W. Simultaneous filling of microvias and through holes by copper electroplating for high density interconnection of PCB // *ECS Transactions*, 2007. Vol. 2. no 6. P. 259–267. doi: 10.1149/1.2408880.

97. Se-Hee Shin, Tea-Yoo Kim, Jong-Hwan Park, Su-Jeong Suh. Optimization of additive and current conditions for void-free filled through-silicon via // *Applied*

Science, 2018. Vol. 8. no 11. P. 2135. doi: 10.3390/app8112135.

98. Vivian Feng Z., Li X., Gewirth Andrew A. Inhibition due to the interaction of polyethylene glycol, chloride, and copper in plating baths: A surface-enhanced raman study // *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003. Vol. 107. no 35. P. 9415–9423. doi: 10.1021/jp034875m.

99. T.P. Moffat, D. Wheeler, D. Josell. Electrodeposition of copper in the SPS-PEG-Cl additive system: I. Kinetic measurements: Influence of SPS // *Journal of The Electrochemical Society*, 2004. Vol. 151. no 4. P. 262–271. doi: 10.1149/1.1651530.

100. Joshua W. Gallaway, Alan C. West. PEG, PPG, and their triblock copolymers as suppressors in copper electroplating // *Journal of The Electrochemical Society*, 2008. Vol. 155. no 10. P. 632–639. doi: 10.1149/1.2958309.

101. Nikolova M., Rodriguez C., Bowerman W., Watkowski J. et. al Innovation acid copper process for simultaneously filling vias and plating through holes // 12th International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology Conference (IMPACT), Taipei, Taiwan, 25-27 October 2017. P. 16–25.

102. Тюлькова А.А. Электролиты для гальванического заполнения 3D-микрорезисторов // Сборник статей Всероссийской научно-технической конференции студентов «Студенческая научная весна 2015: Машиностроительные технологии» (7–10 апреля 2015 г.). – М.: ООО «КванторФорм», 2015. С. 481–487.

103. Wang Ch., Peng Ch., Xiang J., Chen Yu.-M. et. al Research and application of copper electroplating in interconnection of printed circuit board // *Journal of Electrochemistry*, 2021. Vol. 23. no 3. P. 257–268. doi: 10.13208/j.electrochem.201255.

104. Kreider A. Mechanism of SPS acceleration in a PEG containing copper plating bath: Doctor of Philosophy In Chemical Engineering. University of New Hampshire, 2012. 110 p.

105. Dow W.-P., Yen M.-Ya., Lin W.-B., Ho Sh.-Wei. Influence of molecular weight of polyethylene glycol on microvia filling by copper electroplating // *Journal of The Electrochemical Society*, 2005. Vol. 152. no 11. P. 769–775. doi: 10.1149/1.2052019.

106. Thi M.T. Huynh, Florian Weiss, Nguyen T.M. Hai, Werner Reckien et. al On the role of halides and thiols in additive-assisted copper electroplating // *Electrochimica Acta*, 2013. Vol. 89. P. 537–548. doi: 10.1016/j.electacta.2012.10.152.

107. Clyde F. Coombs. Printed circuits handbook. 6th Edition. USA: The McGraw-Hill Companies, 2008. 1633 p.

108. W. Dow, C. Li, M. Lin, G. Su. Copper fill of microvia using a thiol-modified cu seed layer and various levelers // *Journal Electrochemical Society*, 2009. Vol. 156. no 8. P. 314–318. doi: 10.1149/1.3147273.

109. Y. Li, W. Wang, Y. Li. Adsorption behavior and related mechanism of Janus Green B during copper via-filling process // *Journal Electrochemical Society*, 2009. Vol. 156. no 4. P. 119–220. doi: 10.1149/1.3071603.

110. Wang Ch., An M., Yang P., Zhang J. Prediction of a new leveler (N-butylmethyl piperidinium bromide) for through-hole electroplating using molecular dynamics simulations // *Electrochemistry Communications*, 2012. Vol. 18. P. 104–107. doi: 10.1016/j.elecom.2012.02.028.

111. Lai Zh., Wang Sh., Wang Ch., Hong Yao et. al Computational analysis and experimental evidence of two typical levelers for acid copper electroplating // *Electrochimica Acta*, 2018. Vol. 273. P. 318–326. doi: 10.1016/j.electacta.2018.04.062.

112. Zhang Yu., Hang T., Dong M., Yunwen Wu et. al Effects of 2-mercaptopyridine and Janus Green B as levelers on electrical resistance of electrodeposited copper thin film for interconnects // *Thin Solid Films*, 2019. Vol. 677. P. 39–44. doi: 10.1016/j.tsf.2019.03.012.

113. Wei-Ping Dow, Her-Shu Huang, Zack Lin. Interactions between brightener and chloride ions on copper electroplating for laser-drilled via-hole filling // *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003. Vol. 6. no 9. P. 314–316. doi: 10.1149/1.1595311.

114. Jing Li, Guoyun Zhou, Yan Hong, Chong Wang et. al Copolymer of pyrrole and 1,4-butanediol diglycidyl as an efficient additive leveler for through-hole copper electroplating // *ACS Omega*, 2020. Vol. 5. no 10. P. 4868–4874. doi: 10.1021/acsomega.9b03691.

115. Li Zh., Tan B., Luo J., Qin J. et. al Structural Influence of nitrogen-containing groups on triphenylmethane-based levelers in super-conformal copper electroplating // *Electrochimica Acta*, 2021. Vol. 401. no 1. P. 139445. doi: 10.1016/j.electacta.2021.139445.

116. Aqueous, acidic solution and method for electrolytically depositing copper coatings as well as use of said solution: pat. CN 1833054 A. China. CN 1833054; заявл. 28.07.2004; опубли. 13.09.2006. 21 p.

117. Hai N.T.M., Krämer K.W., Fluegel A., Arnold M., et. al Beyond interfacial anion/cation pairing: The role of Cu(I) coordination chemistry in additive-controlled copper plating // *Electrochimica Acta*, 2012. Vol. 83. P. 367–375. doi: 10.1039/C9RA10072E.

118. Willey M.J., West A.C. SPS Adsorption and desorption during copper electrodeposition and its impact on PEG adsorption // *Journal Electrochemical Society*, 2007. Vol. 154. no 3. P. 156–162. doi: 10.1149/1.2431320.

119. Zhen Li, Baizhao Tan, Minghao Shi, Jiye Luo et. al Bis-(sodium sulfoethyl)-disulfide: A promising accelerator for super-conformal copper electrodeposition with wide operating concentration ranges // *Journal of The Electrochemical Society*, 2020. Vol. 167. no 4. P. 042508-1–042508-10. doi: 10.1149/1945-7111/ab7b85.

120. Tan M., Guymon C., Wheeler Dean R., Harb John N. The role of SPS, MPSA, and chloride in additive systems for copper electrodeposition // *Journal of The Electrochemical Society*, 2007. Vol. 154. no 2. P. 78–81. doi: 10.1149/1.2401057.

121. Maggie Gu, Zhong Q. Copper electrocrystallization from acidic sulfate electrolyte containing MPS additive // *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011. Vol. 41. no 7. P. 765–771. doi: 10.1007/s10800-011-0293-0.

122. Pasquale M.A., Gassa L.M., Arvia A.J. Copper electrodeposition from an acidic plating bath containing accelerating and inhibiting organic additives // *Electrochimica Acta*. 2008. Vol. 53. P. 5891–5904. doi: 10.1016/j.electacta.2008.03.073.

123. Clint G. Guymon, John N. Harb, Richard L. Rowley, Dean R. Wheeler. MPSA Effects on copper electrodeposition investigated by molecular dynamics

simulations // *The Journal of Chemical Physics*, 2008. Vol. 128. P. 044717. doi: 10.1063/1.2824928.

124. Yin L., Pan J., Leygraf Ch., Jin Y. Experimental and simulation investigations of copper reduction mechanism with and without addition of SPS // *Journal of The Electrochemical Society*, 2018. Vol. 165. no 13. P. 604–611. doi: 10.1149/2.0291813jes.

125. Okubo T., Watanabe K., Kondo K. Analytical study of the characteristics of Cu(I) species for the via-filling electroplating using a RRDE // *Journal of The Electrochemical Society*, 2007. Vol. 154. no 3. P. 181–187. doi: 10.1149/1.2335953.

126. Li Zh., Wang Ch., Cai D., Huang Yu. et. al Hydroquinone oriented growth control to achieve high-quality copper coating at high rate for electronics interconnection // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020. Vol. 112. P. 130–136. DOI: 10.1016/j.jtice.2020.07.004.

127. Sun Zhaoning, He Guanghui, Zhao Zhenbo, He Xiao et. al Research progress of electroplated micropore for interconnection technology // *Journal of Physics: Conference Series. The 8th International Symposium on Hydrogen Energy, Renewable Energy and Materials, Bangkok, Thailand, 14-15 October 2022*. P. 2430.

128. Hai N.T.M., Huynh T.T.M., Fluegel A., Arnold M. et. al Competitive anion/anion interactions on copper surfaces relevant for damascene electroplating // *Electrochimica Acta*, 2012. Vol. 70. P. 286–295. doi: 10.1016/j.electacta.2012.03.054.

129. Moffat T.P., Baker B., Wheeler D., Josell D. Accelerator aging effects during copper electrodeposition // *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003. Vol. 6. no 4. P. 59–62. doi: 10.1149/1.1553936.

130. Kim J.J., Kim S.K., Kim Y.S. Catalytic behavior of 3-mercapto-1-propane sulfonic acid on Cu electrodeposition and its effect on Cu film properties for CMOS device metallization // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003. Vol. 542. P. 61–66. doi: 10.1016/S0022-0728(02)01450-X.

131. D'Urzo L., Wang H., Pa A., Zhi C. SPE-HPLC detection of organic additives in acidic copper plating baths: I. sulfopropyl disulfide-based brighteners // *Journal of The Electrochemical Society*, 2005. Vol. 152. no 4. P. 243-247. doi:

10.1149/1.1869212.

132. Bailey T. H., Wang Q., West M. Advanced metrology and control of copper electrochemical deposition I: The decomposition chemistry of the accelerator SPS // ECS Transactions, 2007. Vol. 02. no 6. P. 131–148. doi: 10.1149/1.2408870.

133. Hung C.C., Chen K.W., Wang Y.L. Effect of bis-(3-sodiumsulfopropyl disulfide) byproducts on copper defects after chemical mechanical polishing // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 2008. Vol. 26. P. 255–259. doi: 10.1116/1.2834679.

134. Volov I., Alan C. West. Interaction between SPS and MPS in the Presence of Ferrous and Ferric Ions // Journal of The Electrochemical Society, 2011. Vol. 158. no 7. P. 456–461. doi: 10.1149/1.3593018.

135. Method for copper plating: pat. US 9506158 B2. United States. US 9506158; заявл. 07.05.2012; опубл. 29.11.2015. 14 p.

136. Method for combined through-hole plating and via filling: pat. US 20150289387 A1. United States. US 20150289387; заявл. 27.11.2012; опубл. 08.10.2015. 7 p.

137. Li Zheng, Chong Wang, Jing Li, Yuanming Chen et. al Investigation of benzoquinone as a new type of Cu electroplating additive // 12th International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology Conference (IMPACT) (25-27 October 2017, Taipei, Taiwan). P. 231–233. doi: 10.1109/IMPACT.2017.8255907.

138. Jia Liu, Jida Chen, Zhu Zhang, Jiali Yang et. al A copper electroplating formula for BVHs and THs filling at one process // Circuit World, 2016. Vol. 42. no 3. P. 141–151. doi: 10.1108/CW-10-2015-0049.

139. Chun-Cheng Lin, Chih-Han Yen, Chi-Chang Hu. The degradation behavior of brightener on dimensionally stable anodes during the copper electrodeposition // Journal of The Electrochemical Society, 2019. Vol. 166. no 13. P. 626-634. doi: 10.1149/2.0781913jes.

140. Харламов В.И. Микрораспределение электролитических сплавов: дис.

... докт. хим. наук. М., 2001. 224 с.

141. Copper plating solution for PCB (printed circuit board) through holes and PCB blind holes, as well as preparation method and plating method of copper plating solution: pat. CN 103572334 A. China. CN 103572334; заявл. 20.11.2013; опубл. 12.02.2014. 16 p.

142. Electrolytic copper plating bath compositions and a method for their use: pat. US 20180112320 A1. United States. US 20180112320; заявл. 20.04.2016; опубл. 26.04.2018. 15 p.

143. Plating solution and process for electroplating copper on through hole of printed circuit: pat. CN 114351194 A. China. CN 114351194; заявл. 27.01.2022; опубл. 15.04.2022. 9 p.

144. Aqueous, acidic solution and method for electrolytically depositing copper coatings as well as use of said solution: pat. US 20080142370 A1. United States. US 20080142370; заявл. 28.07.2004; опубл. 19.06.2008. 8 p.

145. Li Zheng, Wei He, Kai Zhu, Chong Wang et. al Investigation of poly (1-vinyl imidazole co 1, 4-butanediol diglycidyl ether) as a leveler for copper electroplating of through-hole // *Electrochimica Acta*, 2018. Vol. 283. P. 1–19. doi: 10.1016/j.electacta.2018.06.132.

146. G. L. Fisher, W. Sonnenberg, J. Bladon, R. Bernards. Electroplating high aspect ratio through holes in thick printed circuit boards // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1990. Vol. 68. no 2. P. 50–54. doi: 10.1080/00202967.1990.11870866.

147. Капица М.С., Грудина А. Печатные платы. Исследование нестационарных токовых режимов в гальваническом меднении в производстве печатных плат // *Технологии в электронной промышленности*, 2006. № 4. С. 22–24.

148. ГОСТ Р 55693-2013 Платы печатные жесткие. Технические требования. М., 2014. 57 с.

149. ГОСТ Р 56251-2014 Платы печатные. Классификация дефектов. М., 2014. 104 с.

150. IPC-A-600G Printed circuit board. 2004. 140 p.

151. ГОСТ 9.317-2010 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрyтия металлические. Методы измерения пластичности. М., 2012. 32 с.
152. ГОСТ Р 55744-2013 Платы печатные. Методы испытаний физических параметров. М., 2014. 22 с.
153. ГОСТ 23752-79 Платы печатные. Общие технические условия. М., 1979. 34 с.
154. IPC-6012B Qualification and performance specification for rigid printed boards. 2004. 56 p.
155. Шихов С. Применение критериев IPC для приемки печатных плат и электронных блоков. Часть 2. Сквозные отверстия печатных плат // Технологии в электронной промышленности, 2008. № 8 (28). С. 62–63.
156. MIL-STD-275 Printed wiring for electronic equipment. 1984. 56 p.
157. ASTM E53–07 Standard test method for determination of copper in unalloyed copper by gravimetry. 2013. 4 p.
158. IPC-D-330 Design guide manual. 1992. 645 p.
159. IPC-CM-770E Guidelines for printed board component mounting. 2004. 150 p.
160. IPC-A-600H-2010 RU Критерии приемки печатных плат. 2010. 124 с.
161. Ёлшин Ю.М. Инновационные методы проектирования печатных плат на базе САПР P-CAD 200X: учеб. пособие. М.: СОЛОН-Пресс, 2018. 464 с.
162. Капица М.С. Активация поверхности диэлектрика // Технологии в электронной промышленности, 2005. № 5. С. 22–25.
163. Aleshina V.Kh., Grigoryan N.S., Asnis N.A., Abrashov A.A. et. al Effect of organic additives on copper electrodeposition in the manufacture of printed boards // Int. J. Corros. Scale Inhib., 2023. Vol. 12. no 1. P. 126–144. doi: 10.17675/2305-6894-2023-12-1-7.
164. Гарберольо Ф., Блутштейн С., Хусаинов А. Химическая медь или прямая металлизация – что выбрать? Технологии в электронной промышленности, 2013. № 4 (64). С. 14–17.
165. Лецковник А.В., Брылева О.В., Кабанков А.И., Семичева Л.Г. Методика подготовки микрошлифов для металлографического и

микрорентгеноспектрального анализов металлополимерных соединений // Актуальные проблемы авиации и космонавтики, 2014. Т. 1, № 10. С. 107–108.

166. Анчевский И., Медведев А.М. Металлографический анализ многослойных печатных плат // Технологии в электронной промышленности, 2005. № 2. С. 35–37.

167. Wang Z.X., Wang S., Yang Z., Wang Z.L. Influence of additives and pulse parameters on uniformity of through-hole copper plating // Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2010. Vol. 88. no 5. P. 272–276. doi: 10.1179/002029610X12791981507884.

168. Ge W., Li W., Li R., Dong Y. et. al Ultra-uniform copper deposition in high aspect ratio plated through holes via pulse-reverse plating // Coatings, 2022. Vol. 12. no 7. 995. doi: 10.3390/coatings12070995.

169. Nikolova M, Watkowski J., Desalvo D., Blake R. High-temperature acid copper process for plating through-holes // Technically speaking, 2009. March. P. 17–20.

170. Ямпольский А.М., Ильин В.А. Краткий справочник гальванотехника. Л.: Машиностроение, 1981. 269 с.

171. James J. Kelly, Chunyan Tian, Alan C. West. Leveling and microstructural effects of additives for copper electrodeposition // Journal of The Electrochemical Society, 1999. Vol. 146. no 7. P. 2540–2545. doi: 10.1149/1.1649235.

172. ГОСТ 9.305-84 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. М., 1986. 105 с. (Издательство стандартов).

173. Гальванопластика: справочное пособие / Г.А. Садаков. [2-е изд., перераб. и доп.]. М.: Машиностроение, 2004. 399 с.

174. Смирнов К.Н. Технологии гальванопластики в студенческой лаборатории. Опыт РХТУ им. Д.И. Менделеева // Мир Гальваники, 2017. № 2 (35). С. 8–11.

175. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Смирнов К.Н. Методы контроля и испытания электрохимических и конверсионных покрытий: учеб.

пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. 212 с.

176. M. Aliofkhazraei, A. Nasar, M. Chipara, N.B. Laidani, et. al Handbook of modern coating technologies: applications and development. Elsevier, 2021. 636 p.

177. Терешкин В.А., Григорьева Л.Н., Колесниченко Д., Осокина П. Циклическая вольтамперометрия – эффективный метод контроля добавок в электролите гальваномеднения // Технологии в электронной промышленности, 2016. № 2 (86) С. 36–38.

ПРИЛОЖЕНИЕ А**Лабораторный регламент на процесс химического и гальванического меднения сквозных отверстий печатных плат**

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

Инв.№ ЛР 26.30- 082/-2022_015

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке
РХТУ им. Д.И. Менделеева,
д.х.н., доцент



[Signature]
/Щербина А.А./
«30» *июль* 20*23*г.

ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ

**на процесс химического и гальванического меднения
сквозных отверстий печатных плат**

Срок действия регламента до «30» *июль* 20*24*г.

Внутренний инициативный грант молодых ученых
РХТУ имени Д.И. Менделеева № ВИГ-2022-015

от «01» июля 2022 г.

Руководитель проекта
Ассистент кафедры ИМиЗК
РХТУ им. Д.И. Менделеева

[Signature]
/Алешина В.Х./

Москва 2023

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
Технологическая инструкция на применение
сернокислого электролита меднения сквозных отверстий печатных плат

Страница 1

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

УТВЕРЖДАЮ
 Проректор по науке
 РХТУ им. Д.И. Менделеева
 _____ ФИО
 «__» _____ 20__ г.

Технологическая инструкция
 на применение композиции УМ-Г
 ТУ 25.61.22-XXX-XXXXXXXX-XXXX

Дата введения «__» _____ 202__

Срок действия _____

Должность

Должность

_____ ФИО

_____ ФИО

«__» _____ 20__ г.

«__» _____ 20__ г.

г. Москва

20__



КОМПОЗИЦИЯ УМ-Г

Технологическая инструкция на применение серноокислого электролита меднения сквозных отверстий печатных плат
ТУ 25.61.22- XXX-XXXXXXXX-XXXX

1. Назначение

Композиция **УМ-Г1** предназначена для осаждения компактных и равномерных медных покрытий в сквозных отверстиях и на поверхности многослойных печатных плат (МПП). Композиция **УМ-Г** совместима с большинством используемых в производстве МПП фоторезистов. Композиция **УМ-Г** обеспечивает осаждение пластичных покрытий с небольшим напряжением и с высокой степенью блеска.

2. Приготовление 100 л рабочего раствора композиции УМ-Г

Компоненты	V, л	m, кг
Деионизованная вода	80	80
Сульфат меди (II), 5-водный, хч	–	10
Серная кислота (96%), хч	12	22
NaCl, хч	–	0,011
УМ-Г1	0,50	0,50
УМ-Г2	0,35	0,35
УМ-Г3	0,15	0,15

Стадии приготовления рабочего раствора композиции УМ-Г (100 л)

1. Сульфат меди растворить в деионизированной воде (в отдельной емкости). Рекомендовано подогреть воду до 40°C.
2. Добавить 100 мл перекиси водорода (37% H₂O₂).
3. Рабочий раствор выдерживают 4 часа при помешивании и фильтрации.
4. Добавить серную кислоту.
5. Добавить 0,2 кг порошкового активированного угля. Включить циркуляцию на 1 час, а после этого дать осесть взвешенным частицам в течение 6–8 часов.
6. Раствор перекачать через фильтр в рабочую емкость.
7. Охладить раствор примерно до 26°C.
8. Добавить NaCl и добавки УМ-Г1, УМ-Г2, УМ-Г3 и довести ванну до рабочего объема деионизированной водой.
9. Проработать при катодной плотности тока 2 А/дм² до прохождения 2 А·ч/л.
10. Проверить концентрацию ионов хлоридов и при необходимости откорректировать.
11. Определить содержание добавок УМ-Г1, УМ-Г2, УМ-Г3 методом циклической вольтамперометрии (CVS) и при необходимости откорректировать раствор.

ПРИЛОЖЕНИЕ В
Технические условия на композицию
для гальванического меднения сквозных отверстий печатных плат

Страница 1

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

КОД ОКПД2-25.61.22.190

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
РХТУ им. Д.И. Менделеева
_____ ФИО
«__» _____ 20__ г.

КОМПОЗИЦИЯ УМ-Г

Технические условия

ТУ 25.61.22-XXX-XXXXXXXX-XXXX

(Введены впервые)

Дата введения «__» _____ 202__

Срок действия _____

Должность

_____ ФИО

«__» _____ 20__ г.

Должность

_____ ФИО

«__» _____ 20__ г.

г. Москва

20__

Страница 2

ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

Настоящие технические условия распространяются на композицию УМ-Г (далее УМ-Г), предназначенную для осаждения компактных и равномерных медных покрытий в сквозных отверстиях многослойных печатных плат (МПП). Композиция УМ-Г совместима с большинством используемых в производстве МПП фоторезистов. Композиция УМ-Г обеспечивает осаждение пластичных покрытий с небольшим напряжением и с высокой степенью блеска. Компоненты УМ-Г1, УМ-Г2, УМ-Г3 служат для приготовления рабочего раствора УМ-Г и его корректировки.

Компоненты УМ-Г1, УМ-Г2 представляют собой бесцветную прозрачную жидкость, компонент УМ-Г3 представляет собой голубую прозрачную жидкость.

Ссылочные нормативные документы приведены в приложении А.

Пример условного обозначения композиции УМ-Г в других документах и при заказе:

– Композиция УМ-Г ТУ 25.61.22-XXX-XXXXXXXX-XXXX.

1. ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ**1.1. Основные параметры и характеристики (свойства)**

Компоненты УМ-Г1, УМ-Г2 и УМ-Г3 должны соответствовать требованиям настоящих технических условий и изготавливаться по технологической документации, утвержденной в установленном порядке.

По физико-химическим показателям концентрат УМ-Г1 и УМ-Г2 должен соответствовать нормам, указанным в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические показатели УМ- Г1

№	Наименование показателя	Нормы	Метод испытания
1	Внешний вид	Прозрачная жидкость	по п. 5.3

По физико-химическим показателям концентрат УМ-Г3 должна соответствовать нормам, указанным в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические показатели УМ- Г3

№	Наименование показателя	Нормы	Метод испытания
1	Внешний вид	Прозрачная жидкость голубоватого оттенка	по п. 5.3

Рабочий раствор композиции УМ-Г должен соответствовать показателям по назначению, указанным в таблице 3.

Таблица 3 – Показатели по назначению (применению)

№	Наименование показателя	Нормы	Метод испытания
1	Равномерность покрытия гальванической меди в отверстиях тест-купона	РС \geq 90%	по п. 5.4.1

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Акт проведения промышленных испытаний



 Шутька С.В.
 «12» октября 2023 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., ассистент Алешина В.Х.

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

составили настоящий акт о том, что разработанный на кафедре инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д.И. Менделеева серноокислый электролит меднения сквозных отверстий печатных плат состава: 60–150 г/л меди серноокислой 5-водной, 180–290 г/л серной кислоты, 0,06–0,17 г/л хлористого натрия, 2,5–7,5 мл/л добавки УМ-Г1, 1,5–6,0 мл/л добавки УМ-Г2, 1–2 мл/л добавки УМ-Г3, протестирован в производстве печатных плат АО «НИЦЭВТ» 12 октября 2023 г.

Заключение по результатам тестирования:

1. Электролит отвечает предъявляемым требованиям по всем технологическим характеристикам (РС, τ , i), по качеству осаждаемого медного покрытия (равномерность по толщине в отверстиях и на поверхности печатной платы, блеск и пластичность) и не уступает по этим параметрам зарубежному аналогу.

2. Электролит рекомендуется к внедрению с целью замещения зарубежных технологий.

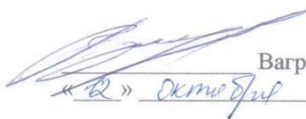
Акт подписали:

От РХТУ им. Д.И. Менделеева

От АО «НИЦЭВТ»

Заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии

И.о. начальника производственного комплекса


 Ваграмян Т.А.
 «12» октября 2023 г.


 Гиринов О.С.
 «12» октября 2023 г.


Профессор

Начальник цеха печатных плат


 Григорян Н.С.
 «12» октября 2023 г.


 Тронин О.О.
 «12» октября 2023 г.

Ассистент


 Алешина В.Х.
 «12» октября 2023 г.