

**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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2023

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

**Научный руководитель:**

Кандидат химических наук, доцент

**Григорян Неля Сетраковна**

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

**Официальные оппоненты:**

Доктор химических наук, профессор

**Гамбург Юлий Давидович**

ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук»

Доктор химических наук, доцент

**Ившин Яков Васильевич**

профессор кафедры Технологии электрохимических производств ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

**Ведущая организация:**

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

Защита состоится «20» декабря 2023 г. в 10:30 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.07 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., 9, аудитория 443 (конференц-зал).

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

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета РХТУ.2.6.07

кандидат технических наук, доцент

Чуднова Т.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность

Печатные платы (ПП), являющиеся неотъемлемой частью современных электронных приборов и оборудования, представляют собой пластину из диэлектрика (стеклотекстолит, гетинакс и др.), на поверхности и/или в объеме которой сформированы электропроводящие цепи электронной схемы.

С учетом современных требований к габаритам и компактности изделий все более востребованными в промышленности становятся многослойные печатные платы (МПП), представляющие собой запрессованные чередующиеся слои диэлектрика с нанесенным токопроводящим рисунком (ТПР).

ТПР располагается как на внешних сторонах платы, так и на поверхности внутренних слоев ПП, электрическая связь между которыми осуществляется посредством металлизации сквозных отверстий ПП. Металлизация включает в себя стадии подготовки (очистка-кондиционирование, травление, активация), химического меднения и последующего электроосаждения меди. Эти процессы играют важную роль в обеспечении надежности работы печатных плат.

С развитием электронной промышленности все более ужесточаются требования к качеству многослойных печатных плат, усложняется их конструкция и возрастает класс точности (ГОСТ 53.429-2009). 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 и IPC-2222). 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, обеспечивающие равномерность медного покрытия при высоком значении аспектного соотношения ПП.

В зарубежных технологиях меднения отверстий МПП используются функциональные добавки, сочетание которых в электролите позволяет добиться высокой рассеивающей способности, обеспечивающей равномерность покрытия в отверстиях ПП.

Отечественные технологии меднения печатных плат (ГОСТ 23.770-79, ОСТ 107.460092.028-96) не удовлетворяют ужесточившимся современным требованиям, в частности по равномерности покрытия в отверстиях, а также стабильности электролита. Российские производители вынуждены использовать импортные технологии. Известными недостатками импортных композиций являются их высокая стоимость 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 отдельном 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 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. Общий объем работы: 172 страницы, включая 106 рисунков, 25 таблиц, библиографию из 177 наименований и приложений.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

**В первой главе** представлен обзор научно-технической литературы, посвященной процессам и электролитам меднения отверстий печатных плат, приведена типовая технологическая схема изготовления печатных плат. Рассмотрены требования к медному покрытию, выделены технологически значимые функциональные характеристики покрытий и основные дефекты при металлизации отверстий. Приведены сведения о функциональных добавках в электролит меднения и механизме их действия. На основании анализа литературы сформулированы задачи диссертационной работы и выбрана стратегия их решения.

**Во второй главе** описана методика исследований и использованное оборудование.

Гальваническое меднение специальных образцов (тест-купонов) – пластин фольгированного диэлектрика с набором отверстий различного диаметра, проводилось с сохранением режима осаждения, используемого в настоящее время на заводах:  $i \geq 2 \text{ А/дм}^2$ ,  $t$  рассчитывалась с учетом требуемой толщины покрытия (25 мкм),  $t$  электролита поддерживалась в пределах  $25 \pm 3^\circ\text{C}$ , а перемешивание осуществлялось с помощью покачивания катодной штанги, совершающей возвратно-поступательные движения со средней скоростью 0,9 м/мин (частота  $0,35 \text{ с}^{-1}$ , амплитуда 1,1 см). Распределение медного покрытия в отверстиях ПП определяли с помощью поперечных шлифов тест-купона с отверстиями, которые изготавливали с помощью шлифовально-полировальной установки МР-2 (Lyric). Поверхность поперечного шлифа исследовали и фотографировали на металлографическом микроскопе МЕТАМ РВ-21 (ЛОМО) с помощью цифровой камеры М1400 PLUS (Levenhuk) при увеличении  $\times 500$ . Количественно распределение покрытия в отверстиях ПП оценивалось по известным уравнениям  $PC_{\min}$  и  $PC_{\max}$ , используемым зарубежными и отечественными разработчиками и производителями ПП, учитывающим толщину медного покрытия в двух точках на одном уровне в середине отверстия ( $PC_2$ ) или 6 точках на 3-х уровнях внутри отверстия ( $PC_6$ ).

Поляризационные катодные кривые были получены в потенциостатическом режиме с помощью потенциостата IPC-Pro MF (Вольта) в термостатированной трехэлектродной электрохимической ячейке. Хронопотенциограммы и хроноамперограммы получали с помощью потенциостата-гальваностата Р-40Х (Electro Chemical Instruments) с термостатированной трехэлектродной электрохимической ячейкой с использованием установки с вращающимся дисковым электродом (ВДЭ) ВЭД-06 (Вольта).

Рассеивающую способность электролита определяли с помощью ячейки Херинга-Блюма.

При исследовании микрорассеивающей способности электролита образцами служили медные пластины с регулярным микропрофилем треугольной формы (ширина 110 мкм, высота 57 мкм).

Осаждение покрытия проводили при  $i$  2 А/дм<sup>2</sup>, механическом перемешивании и  $t$  электролита 20–25°C. Средняя толщина осаждаемого в этих условиях покрытия составляла ~ 10 мкм.

Толщину поверхностных пленок на катоде определяли на эллипсометре SEN reseach 4.0 SER 800 (Sentech). Измерения проводили в фоновом электролите, не содержащем медь, а также содержащем органические добавки по отдельности и в различных их сочетаниях. Для расчетов использовали трехслойную математическую модель, включающую слой Таук-Лоренца (медная основа), Друде-Лоренца (адсорбционный слой) и верхний абстрактный водный (файловый / File layer) слой.

Исследования морфологии поверхности покрытий проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Quatro C (Thermo Fisher Scientific).

Концентрацию органических добавок определяли методом циклической вольтамперометрии с помощью установки CVS 797 (Methrom).

Определение относительного удлинения покрытий проводили в соответствии с п. 5.3.1 ГОСТ 55744-2013 с помощью универсальной испытательной машины AGS-50kNXD (Shimadzu).

Блеск медного покрытия измеряли с помощью блескомера 480 (Elcometer) под углом 60°.

Исследования выполнялись с использованием оборудования кафедры Инновационных материалов и защиты от коррозии (ИМиЗК) и Учебно-научного центра химической и электрохимической обработки материалов (УНЦ ЭХМ) РХТУ им. Д.И. Менделеева.

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

В качестве базового был выбран сернокислый электролит, содержащий (г/л): 25 Cu<sup>2+</sup> (100 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O); 200 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%); 0,07 Cl<sup>-</sup> (0,11 NaCl).

Для повышения РС 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) больше реализующейся в данном процессе эффективной толщины диффузионного слоя (~ 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 ПП в литературе и на практике классифицируют, с учетом *предполагаемого* механизма действия, как «ингибиторы», «выравниватели» и «ускорители».

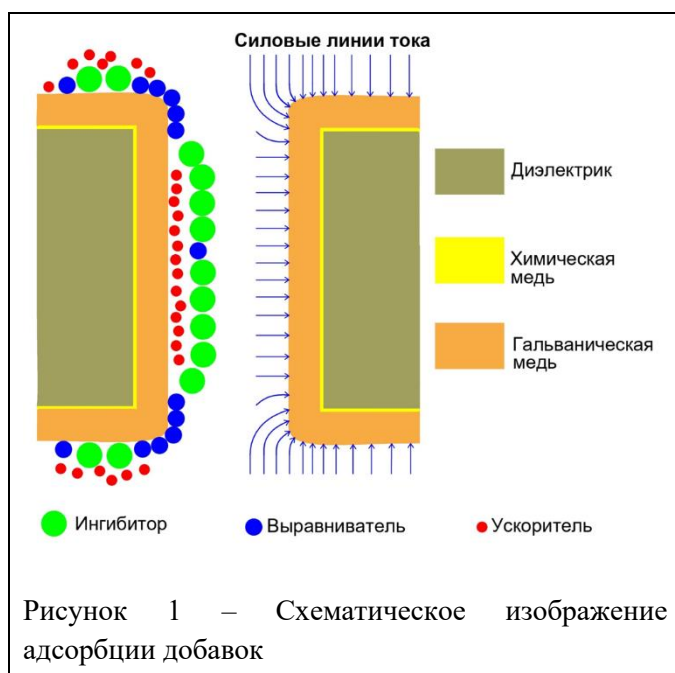
В качестве ингибирующей добавки используются полимерные соединения, большие



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.

Ускоряющие добавки, в качестве которых используют серусодержащие 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 их также называют ускорителями-блескообразователями (рисунок 1).



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 молекулярной массой (далее ММ) 400, 1000, 1500, 4000, 8000 г/моль, полипропиленгликоли, поливиниловый спирт.

В качестве добавки-выравнивателя был исследован ряд азотсодержащих соединений: полиэтиленимин (далее  $B^1$ ), 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназаний-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.

### **Определение РС электролита (ячейка Херинга-Блюма)**

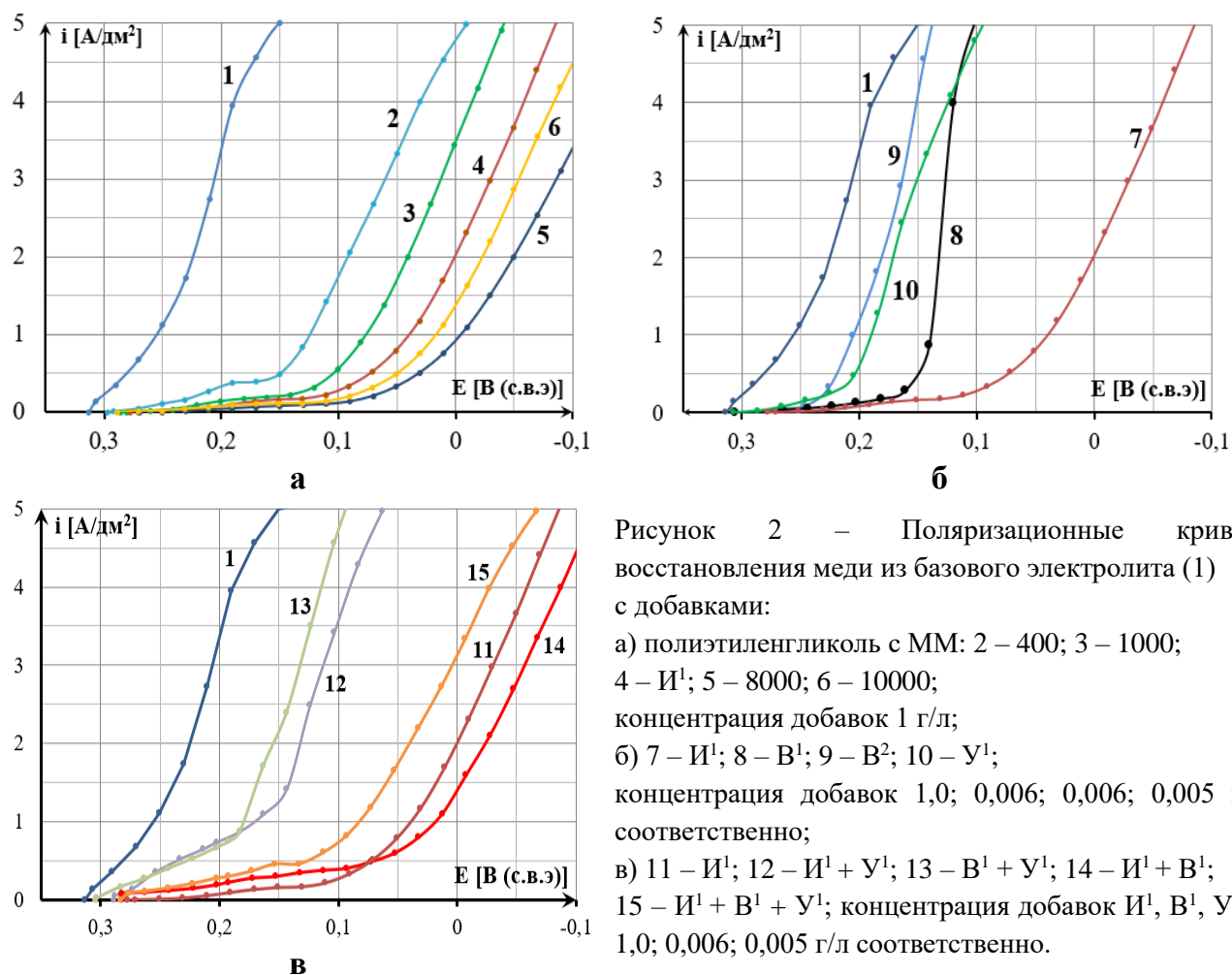
Предварительные эксперименты на ячейке Херинга-Блюма показали, что РС электролита, не содержащего органических добавок, слишком мала по сравнению с РС зарубежного аналога – «Supracid TP3» (27% против 55%), а осаждающиеся покрытия характеризуются избыточным нарастанием меди на входе в отверстия – т.н. эффект «собачьей кости». 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. Было установлено, что введение в базовый электролит полиэтиленгликолей с ММ 400, 1000, 1500, 4000 г/моль позволяет повысить РС в среднем на 5–8%. При сочетании в растворе полиэтиленгликоля и азотсодержащих соединений, таких как  $B^1$ – $B^2$  РС возрастает более чем на 10–13%. С учетом более широкого диапазона рабочих концентраций, а также бóльшей равномерности осаждающихся покрытий, для дальнейших исследований были выбраны  $B^1$  и  $B^2$ . В качестве ускорителя из исследованных серусодержащих органических соединений был выбран  $U^1$ , введение которого позволило получать наиболее равномерные и блестящие покрытия.

### **Результаты поляризационных исследований**

Поляризационные исследования показали, 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 2а). Несмотря на то, что электролит, содержащий полиэтиленгликоль 400, при некоторых концентрациях показал на ячейке Херинга-Блюма наибольшую РС, в качестве добавки-ингибитора был выбран полиэтиленгликоль 4000 (далее  $I^1$ ). Эта добавка обеспечивает высокие значения РС в бóльшем диапазоне концентраций, что является технологическим преимуществом с учетом последующих корректировок.

Поляризационные исследования показали также, что, вопреки ожиданиям, не только добавка «ингибитор», но и добавки «выравниватель» и «укоритель» также ингибируют процесс восстановления меди.

Приведенные на рисунке 2б катодные поляризационные кривые свидетельствуют о том, что при добавлении в базовый электролит ингибитора  $I^1$  (рисунок 2б, кр. 7) происходит смещение потенциала в отрицательную область (примерно на 200 мВ).



Приведенные на рисунке 2б данные показывают, что добавление в базовый электролит выравнивателей также приводит к поляризации процесса (рисунок 2б, кр. 8, 9). Так, при катодной плотности  $2 \text{ A/dm}^2$  потенциал смещается в отрицательную область на 100 и 40 мВ при добавлении  $V^1$  и  $V^2$  соответственно, что, по-видимому, также связано с адсорбцией выравнивателей на поверхности электрода.

Полученные в гальваностатическом режиме хронопотенциограммы процесса электроосаждения меди из базового электролита при рабочей плотности тока  $2 \text{ A/dm}^2$  (принята на большинстве производств ПП) также показывают, что после введения в электролит ингибитора  $I^1$  (рисунок 3, кр. 1) происходит примерно такое же смещение потенциала в отрицательную сторону. Хроноамперограммы процесса, полученные при потенциале 23 мВ

(соответствующем плотности тока  $2 \text{ А/дм}^2$ ) показывают, что после введения в электролит ингибитора  $I^1$  (рисунок 4, кр. 1) скорость электрохимической реакции снижается до  $0,07 \text{ А/дм}^2$ .

Хронопотенциограммы процесса (при плотности тока  $2 \text{ А/дм}^2$ ), приведенные на рисунке 3, подтверждают, что введение в электролит указанных выравнивателей (рисунок 3, кр. 2, 3) смещает в отрицательную область потенциал осаждения меди на 100 и 30 мВ соответственно. Т.е. наибольшее торможение процесса реализуется при использовании в качестве выравнивателя  $B^1$ .

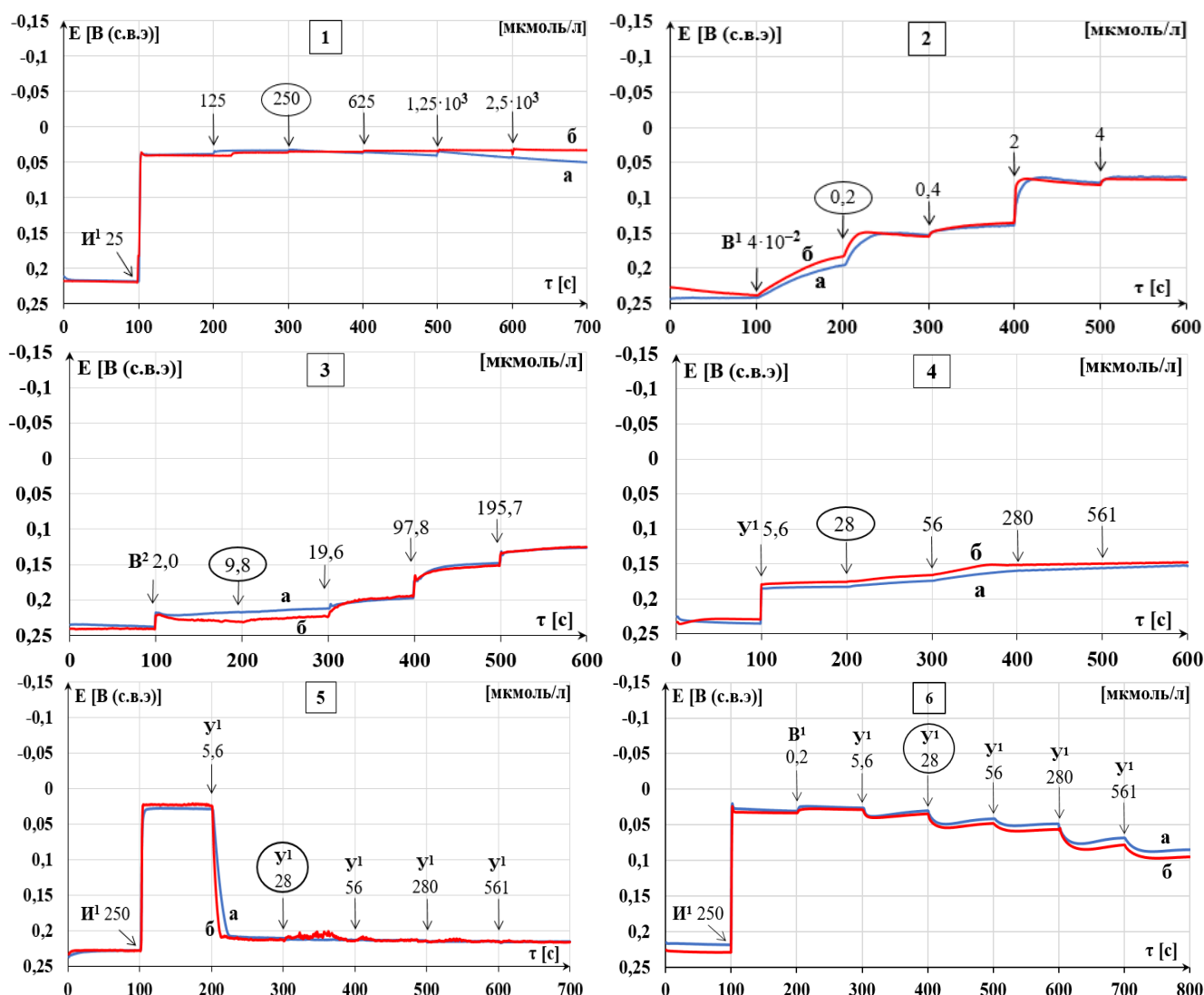


Рисунок 3 – Хронопотенциограммы процесса электроосаждения меди при введении в ходе процесса (in situ) в базовый электролит добавок: 1 –  $I^1$ ; 2 –  $B^1$ ; 3 –  $B^2$ ; 4 –  $Y^1$ ; 5 –  $I^1 + Y^1$ ; 6 –  $I^1 + B^1 + Y^1$ ; скорость вращения ВДЭ 1000 (а) и 2500 (б) об/мин

Хроноамперограммы показывают, что скорость электрохимической реакции падает до  $0,1 \text{ А/дм}^2$  сразу после введения первой порции выравнивателя  $B^1$  (рисунок 4, кр. 2), а в случае  $B^2$  только при достижении концентрации более  $19 \cdot 10^{-6}$  моль/л (рисунок 4, кр. 3).

Было установлено, что раздельное введение в базовый электролит ускоряющей добавки  $Y^1$  способствует поляризации процесса на 40 мВ (рисунок 26, кр. 10). При добавлении ускорителя  $Y^1$  в раствор, содержащий ингибитор  $I^1$ , происходит деполяризация процесса примерно на 130

мВ (рисунок 2в, кр. 12), в то время как поляризационные кривые катодного процесса в присутствии в растворе одновременно ингибитора и выравнивателя (рисунок 2в, кр. 14) практически совпадают с кривой раствора, содержащего ингибитор, выравниватель и ускоритель (рисунок 2в, кр. 15).

С этими данными согласуются хронопотенциограммы (кр. 5) и хроноамперограммы (кр. 5), приведенные на рисунках 3 и 4. Ступенчатое добавление в раствор, содержащий ингибитор ( $I^1$ ), ускорителя ( $Y^1$ ) приводит к соответствующей деполяризации и увеличению скорости процесса с  $0,1 \text{ А/дм}^2$  до  $1,5 \text{ А/дм}^2$ . Однако, деполяризующее действие ускорителя ( $Y^1$ ) практически не проявляется при сочетании в растворе «ингибитора» и «выравнивателя» (рисунки 3 и 4, кр. б).

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

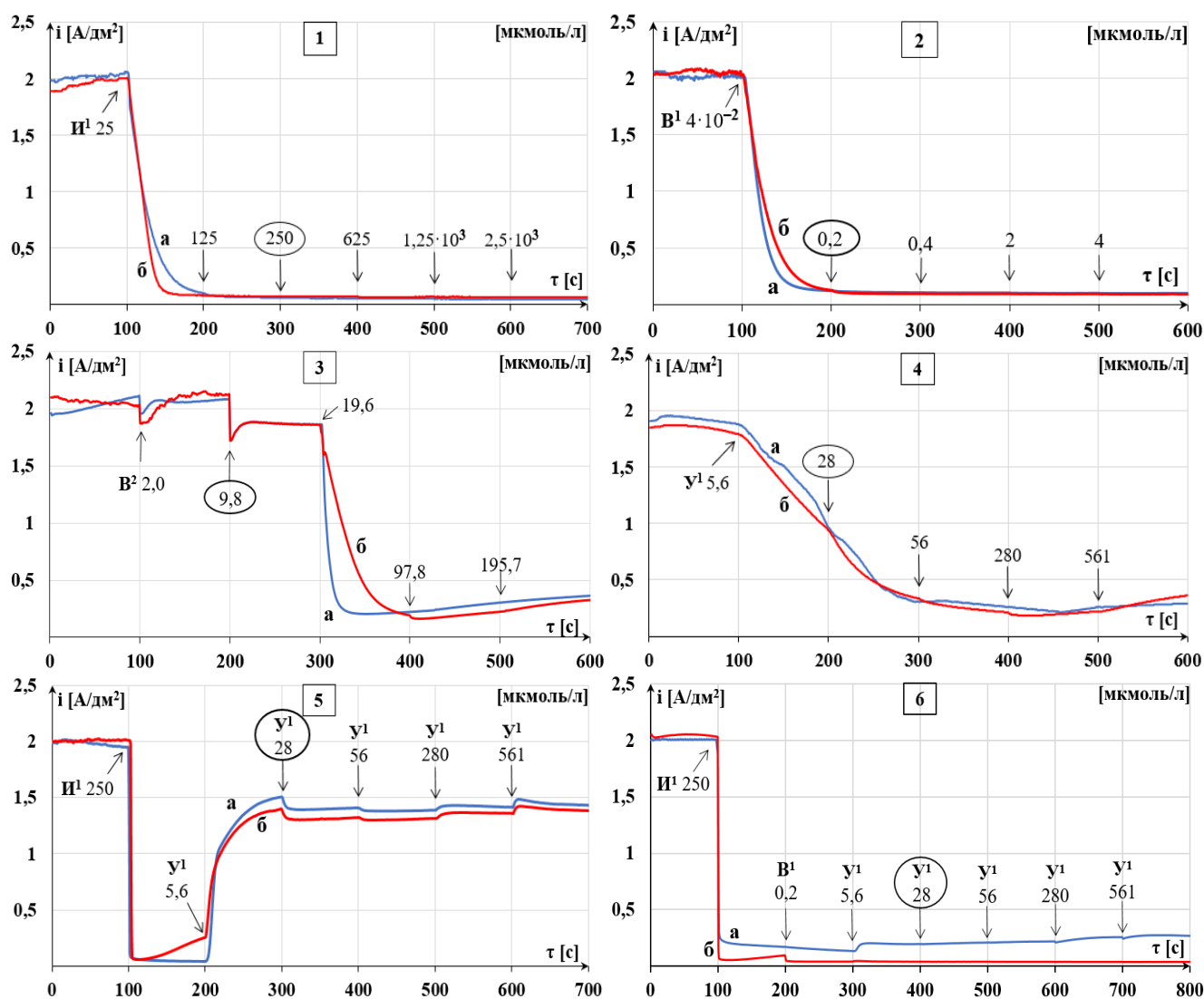


Рисунок 4 – Хроноамперограммы процесса электроосаждения меди при введении в ходе процесса (in situ) в базовый электролит добавок: 1 –  $I^1$ ; 2 –  $B^1$ ; 3 –  $B^2$ ; 4 –  $Y^1$ ; 5 –  $I^1 + Y^1$ ; 6 –  $I^1 + B^1 + Y^1$ ; скорость вращения ВДЭ 1000 (а) и 2500 (б) об/мин

### Результаты эллипсометрических исследований

С помощью эллипсометрических измерений была определена толщина поверхностных пленок на катоде при раздельном введении трех типов добавок в базовый электролит и различных их сочетаниях (таблица 1). Так, толщина поверхностной пленки в электролите с  $I^1$  составляет  $\sim 10$  нм, с добавкой «ускоритель» 37–48 нм и эти толщины не зависят от поляризации электрода. Толщина поверхностной пленки в присутствии в растворе выравнивателя на медном катоде минимальна в отсутствие катодной поляризации (7–9 нм) и возрастает до 18–35 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.

Таблица 1 – 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 + $I^1$	12	8	8
3	1 + $V^1$	7	38	35
4	1 + $V^2$	9	17	18
5	1 + $Y^1$	48	37	40
6	1 + $I^1$ + $Y^1$	30	32	30
7	1 + $I^1$ + $V^1$	13	17	16
8	1 + $I^1$ + $V^1$ + $Y^1$	12	16	17

Концентрация добавок

$I^1, V^1, V^2, Y^1$  – 1,0; 0,006; 0,006; 0,005 г/л соответственно.

«ингибитор», толщина поверхностной пленки возрастает и приближается к толщине поверхностной пленки для раствора с «ускорителем» (35–43 нм), что, вероятно, свидетельствует о частичном вытеснении добавок типа «ингибитор» добавками типа «ускоритель» с поверхности электрода.

### Распределение медного покрытия в отверстиях III

Сравнение фотографий поперечных шлифов тест-купонов с отверстиями  $\varnothing 0,2$  мм (x500) с медным покрытием, осажденным в базовом электролите (рисунок 5.1) и в электролите с добавкой ингибитора  $I^1$  (рисунок 5.2) показывает, что распределение покрытий по поверхности отверстий при введении в электролит ингибитора практически не меняется – толщина покрытия на входе выше, чем в середине отверстия.

При сочетании в электролите добавок «ингибитор» + «выравниватель» толщина поверхностной пленки на поляризованном катоде принимает промежуточное значение (13–17 нм) по сравнению с вышеприведенными значениями для их раздельной адсорбции и практически не изменяется после добавления в раствор ускорителя (12–17 нм). Вместе с тем при добавлении «ускорителя» в раствор, содержащий только

Иная картина наблюдается на фотографиях микрошлифов отверстий тест-купонов с медным покрытием, осажденным в присутствии в электролите выравнивателей  $B^1$ ,  $B^2$  (рисунки 5.3–5.4): видно, что разница в толщинах покрытия на входе и в глубине отверстия еще сохраняется, но она уже существенно меньше, чем в отсутствие выравнивателей, особенно при использовании в качестве выравнивателя  $B^1$ . Полученные результаты подтверждают приведенную в литературе гипотезу о механизме действия выравнивателей, согласно которой молекулы выравнивателя, благодаря положительному заряду на азоте, входящем в их состав, адсорбируются электростатически преимущественно на участках с большей концентрацией силовых линий электрического поля, т.е. на выступающих частях катода, и ингибируют там восстановление металла.

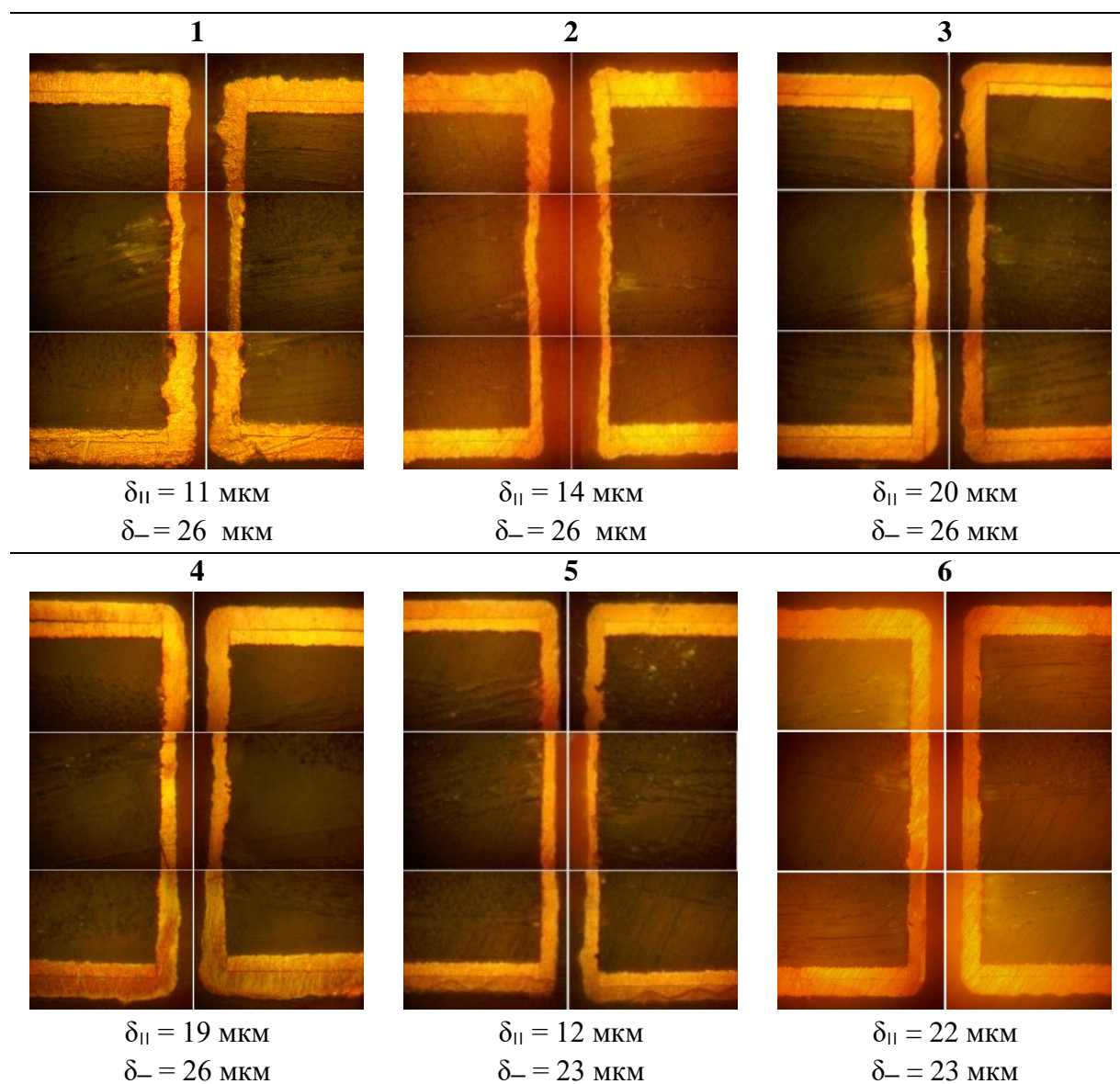


Рисунок 5 – Фотографии поперечных шлифов тест-купонов с отверстиями  $\varnothing$  0,2 мм (x500) с медным покрытием, осажденным в базовом электролите (1) с добавками:

2 –  $I^1$ ; 3 –  $B^1$ ; 4 –  $B^2$ ; 5 –  $Y^1$ ; 6 –  $I^1 + B^1 + Y^1$ .

Концентрация добавок  $I^1$ ,  $B^1$ ,  $B^2$ ,  $Y^1$  – 1,0; 0,006; 0,006; 0,005 г/л соответственно

$\delta_{\perp}$  – толщина покрытия на поверхности тест-купона;  $\delta_{||}$  – толщина покрытия внутри отверстия

Раздельное введение в базовый раствор ускорителя  $У^1$  практически не отразилось на распределении покрытия в отверстиях (рисунок 5.5), а вот сочетание в растворе ингибитора ( $И^1$ ), выравнивателя ( $В^1$ ) и ускорителя ( $У^1$ ) позволило обеспечить наиболее равномерное распределение покрытия в отверстиях (рисунок 5.6). Этот факт подтверждает механизм действия ускоряющей добавки, которая, как считается, за счет конкурентной адсорбции вытесняет слой ингибитора преимущественно в середине отверстия, и тем самым деполяризует в этих местах процесс осаждения металла. Следует напомнить, что на входе в отверстие наряду с ингибитором адсорбирован еще и выравниватель, поэтому, вероятнее всего, действие добавки-ускорителя на этих участках не проявляется.

### Микрорассеивающая способность электролита

На рисунке 6 приведены фотографии поперечных шлифов образцов микропрофиля с медным покрытием, а также рассчитанные на их основе значения выравнивающей способности  $P$  электролитов. Видно, что базовый электролит в отсутствие добавок обладает отрицательным выравниванием – отношение толщины покрытия в микроуглублении (МКУ) к толщине покрытия на микровыступе (МКВ)  $P = \frac{\delta_v}{\delta_\Delta} = 0,70$  (рисунок 6, п. 1).

При введении в электролит ингибитора  $И^1$  значение  $P$  возрастает с 0,70 до 0,84 (рисунок 6, п. 2). Наблюдаемое незначительное улучшение равномерности покрытия связано, вероятно, с возрастанием в присутствии ингибитора поляризации процесса, приводящей к формированию более мелкокристаллических покрытий, что было подтверждено СЭМ-изображениями поверхности покрытий.

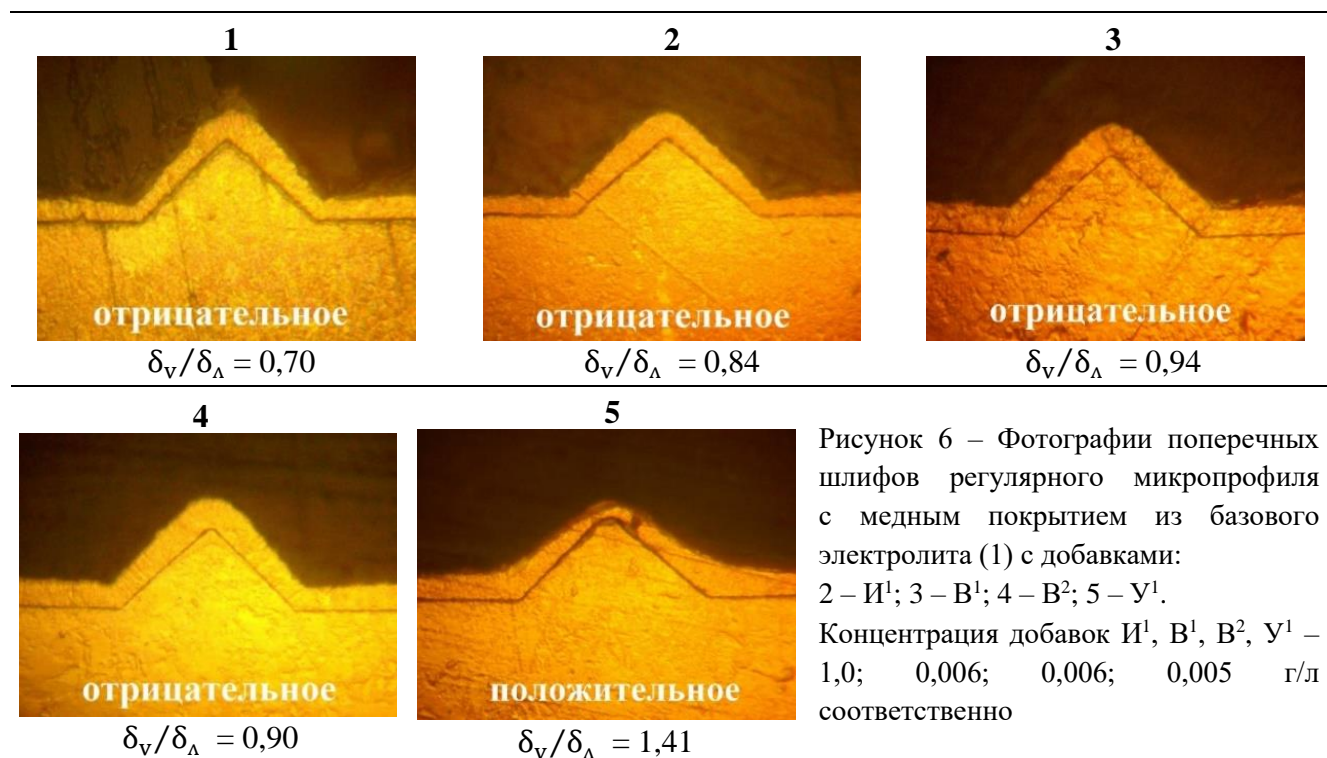


Рисунок 6 – Фотографии поперечных шлифов регулярного микропрофиля с медным покрытием из базового электролита (1) с добавками: 2 –  $И^1$ ; 3 –  $В^1$ ; 4 –  $В^2$ ; 5 –  $У^1$ . Концентрация добавок  $И^1$ ,  $В^1$ ,  $В^2$ ,  $У^1$  – 1,0; 0,006; 0,006; 0,005 г/л соответственно



Как известно, поверхность металлического микропрофиля эквипотенциальна, т.е. плотность силовых линий электрического поля на МКВ и в МКУ примерно одинакова. В связи с этим можно предположить, что ведение в базовый раствор какого-либо из выравнивателей ( $B^1$ ,  $B^2$ ) не должно существенно повлиять на микрораспределение покрытия на профиле. Полученные фотографии подтвердили (рисунок 6, п. 3, 4), что присутствие в растворе выравнивателей практически не сказалось на выравнивающей способности электролита. Некоторое несущественное выравнивание, как и в случае с ингибитором, связано, по-видимому, с измельчением зерна кристаллов покрытия, что также было подтверждено СЭМ-изображениями поверхности покрытий.

Положительное выравнивание на микропрофиле было получено при электроосаждении меди в растворе, содержащем в качестве ускорителя  $U^1$ . На фотографии микропрофиля видно, что  $R$  в этом случае возросло с 0,70 до 1,41 (рисунок 6, п. 5). Такой характер профиля свидетельствует об адсорбционно-диффузионном механизме действия этой добавки. 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.

Следует отметить, что эффект от подобранного сочетания добавок аналогичен эффекту от введения зарубежных добавок в серноокислый 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.

#### **Физико-механические свойства 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, осаждающихся в разработанном электролите. Установлено, что элементы N, S и C в состав покрытия не включаются, что означает, что концентрация этих элементов ниже предела обнаружения прибора (0,5 масс. %).

Пластичность медных покрытий (толщиной 50 мкм), осажденных из разработанного электролита, которая характеризуется относительным удлинением, составила 22–24%, что сопоставимо с пластичностью покрытий, осажденных из зарубежного аналога – 20–22%. Также было установлено, что структура и пористость медных покрытий, осажденных в разработанном электролите, аналогичны характеристикам покрытий, полученных в зарубежных электролитах.

**Четвертая глава** посвящена разработке технологии меднения отверстий ПП.

#### **Оптимизация состава электролита и режимных параметров**

Экспериментально определены рабочие диапазоны концентраций компонентов

электролита, а также рассчитаны составы концентратов для приготовления рабочего раствора. Для приготовления 1 л рабочего раствора необходимо 5,0 мл УМ-Г1 (концентрат ингибирующей добавки), 3,5 мл УМ-Г2 (концентрат выравнивающей добавки), 1,5 мл УМ-Г3 (концентрат ускоряющей добавки).

Определены технологические параметры процесса гальванического меднения (таблица 2).

Установлено, что наиболее равномерные покрытия осаждаются в диапазоне плотностей тока 1–3 А/дм<sup>2</sup>. При повышении плотности тока до 5 А/дм<sup>2</sup> осаждаются менее равномерные покрытия, но они все еще удовлетворяют предъявляемым требованиям (РС>85%). Повышение температуры электролита с 25 до 30°C позволило повысить рассеивающую способность на ~3–5%, дальнейшее повышение температуры на распределение покрытия не повлияло. При температуре электролита 40°C происходит снижение блеска покрытий с 600 GU до 300 GU.

Таблица 2 – Технологические параметры процесса гальванического меднения

Компонент/Параметр	Оптимальное значение	Рабочий интервал	Предельные значения
Продолжительность обработки	В зависимости от толщины покрытия		
Температура, °С	25	23–30	20–35
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	2,0	1,5–5,0	1,0–5,5
Cu <sup>2+</sup> , г/л	25	20–30	15–35
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%), г/л	200	180–240	160–260
NaCl, г/л	0,110	0,06–0,12	0,05–0,13
I <sup>1</sup> , г/л	1,0	0,2–1,0	0,1–1,2
V <sup>1</sup> /V <sup>2</sup> , г/л	0,006	0,003–0,006	0,002–0,007
У <sup>1</sup> , г/л	0,005	0,003–0,008	0,002–0,010

### Корректировка электролита

Разработан режим корректировки электролита в процессе его эксплуатации, согласно которому через каждые 300 А·ч/л, добавляется концентрат ингибитора, выравнителя и ускорителя с учетом расхода добавок на 300 А·ч/л, (мл): 1,35 УМ-Г1; 0,95 УМ-Г2; 0,51 УМ-Г3.

### Разработанная научно-техническая документация

1. Лабораторный регламент на процесс химического и гальванического меднения сквозных отверстий печатных плат (Инв. № ЛР 26.30-082/-2022\_015).
2. Технологическая инструкция на применение сернокислого электролита меднения сквозных отверстий печатных плат.
3. Технические условия на композицию для гальванического меднения сквозных отверстий печатных плат.

Разработанная технология успешно протестирована в цехе печатных плат на АО «НИЦЭВТ», получен акт испытаний и рекомендации к внедрению в производство.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан электролит меднения сквозных отверстий МПП, содержащий (г/л):  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  60–120;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%) 180–240;  $\text{NaCl}$  0,06–0,12; полиэтиленгликоль 4000 0,2–1,0; 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилин хлористый или полиэтиленмин 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/дм<sup>2</sup>,  $t$  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» деполяризующее 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 раздельном 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;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%) 200, ионов хлора (70 мг-ион/л) приводит к деполяризации процесса восстановления меди (~ на 50 мВ при  $i_k = 2$  А/дм<sup>2</sup>).

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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

### В изданиях, индексируемых в международных базах цитирования

#### Web of Science и Scopus

1. **Aleshina V.Kh.**, Grigoryan N.S., Asnis N.A., Vagramyan T.A. et al. Additives to the electrolyte for copper plating of through-holes in multilayer printed-circuit boards // The International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 2021. Vol. 10. no 4. P. 1661–1676. DOI: 10.17675/2305-6894-2021-10-4-18.

2. **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 // The International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 2023. Vol. 12. no 1. P. 126–144. DOI: 10.17675/2305-6894-2023-12-1-7.

### В периодических изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. **Алешина В.Х.**, Григорян Н.С., Абрашов А.А., Аснис Н.А. и др. О механизме действия добавок в сернокислом электролите меднения отверстий печатных плат // Химическая промышленность сегодня, 2023. № 6.

**В материалах тезисов докладов**

1. **Алешина В.Х.**, Григорян Н.С., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А. и др. Импортозамещающая технология металлизации отверстий печатных плат // Успехи в химии и химической технологии (тез. докладов Всероссийской конференции «Защита от коррозии», посвященная 120-летней годовщине РХТУ им. Д.И. Менделеева, 25 октября 2018 г.). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018. Том XXXII. № 13. С. 14–16.

2. **Алешина В.Х.**, Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Серов А.Н. и др. Разработка процесса металлизации сквозных отверстий печатных плат // тез. докладов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (9–13 сентября 2019 г.). – Санкт-Петербург, 2019. Т. 3. С. 215.

3. **Алешина В.Х.**, Григорян Н.С., Серов А.Н., Абрашов А.А. и др. Исследование влияния добавок на распределение медного покрытия в отверстиях печатных плат // тез. докладов Международной конференции «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии», посвященная памяти профессора, заслуженного деятеля науки и техники РФ В.И. Вигдоровича (21–25 октября 2019 г.). – Тамбов: ТГТУ, 2019. С. 317–320.

4. **Алешина В.Х.**, Григорян Н.С., Серов А.Н., Абрашов А.А. и др. Исследование влияния добавок на рассеивающую способность электролита меднения // тез. докладов Международной конференции «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии», посвященная памяти профессора, заслуженного деятеля науки и техники РФ В.И. Вигдоровича (21–25 октября 2019 г.). – Тамбов: ТГТУ, 2019. С. 384–386.

5. Зорин Р.А., **Алешина В.Х.**, Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. Изучение процесса гальванического меднения сквозных отверстий печатных плат // Успехи в химии и химической технологии (тез. докладов Первой конференции обучающихся факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, 01–06 июня 2020 г.). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020. Том XXXIV. № 3. С. 38–40.

6. **Алешина В.Х.**, Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Зорин Р.А. и др. Электролит меднения сквозных отверстий многослойных печатных плат // тез. докладов XI Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (7–11 сентября 2020 г.). – Плес: Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2020. С. 75.

7. Зорин Р.А., **Алешина В.Х.**, Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. Исследование влияния блескообразующих добавок на распределение медного гальванического покрытия в сквозных отверстиях печатных плат // Успехи в химии и химической технологии (тез. докладов XV Международного конгресса молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2020», 26–29 октября 2020 г.). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020. Том XXXIV. № 6. С. 35–37.

8. Зорин Р.А., **Алешина В.Х.**, Григорян Н.С. Блескообразующие добавки в электролит меднения многослойных печатных плат // тез. докладов II Международной конференции

«Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова (15–16 октября 2020 г.). – М.: ИФХЭ РАН, 2020. С. 53.

9. Хисамутдинова А.А., **Алешина В.Х.**, Григорян Н.С. Ингибирующие и выравнивающие добавки в электролит меднения многослойных печатных плат // тез. докладов II Международной конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова (15–16 октября 2020 г.). – М.: ИФХЭ РАН, 2020. С. 66.

10. **Aleshina V.Kh.**, Grigoryan N.S., Zorin R.A., Rotar I.A. Modern copper electrolyte holes for multi-layer printed circuit boards // VII International Scientific Congress Innovations 2021. Vol. 1 (5). Varna, Bulgaria, 2021. P. 86–87.

11. **Алешина В.Х.**, Григорян Н.С., Ротарь И.А. Исследование процесса гальванического меднения отверстий печатных плат // Успехи в химии и химической технологии (тез. докладов Всероссийской конференции «Обработка поверхности и защита от коррозии», посвящённой году науки и технологий в РФ и 100-летию высшего образования в РХТУ им. Д.И. Менделеева, 23 сентября 2021 г.). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2021. Т. 35. С. 14–15.

12. **Алешина В.Х.**, Григорян Н.С., Смолякова В.И. Электрохимическое меднение в производстве печатных плат // тез. докл. XIII Плесской международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (05–09 сентября 2022 г.). – Плес: Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2022. С. 10.

13. Щербакова А.В., **Алешина В.Х.**, Григорян Н.С. Исследование влияния добавок в электролит меднения печатных плат на блеск покрытия // Успехи в химии и химической технологии (тез. докладов XXXVI Международного конгресса молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2022», 17 октября 2022 г.). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022. Том XXXIV. № 6. С. 46–48.

14. **Алешина В.Х.**, Григорян Н.С., Смолякова В.И. Выравнивающие добавки в электролит меднения печатных плат // Успехи в химии и химической технологии (тез. докладов II Международной научно-практической конференции «Обработка поверхности и защита от коррозии», 20 апреля 2023 г.). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2023. Том XXXVII. № 2. С. 107–109.

15. Чуднова Т.А., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Василенко О.А., **Алешина В.Х.** Аналитический контроль в гальваническом производстве и производстве печатных плат // Успехи в химии и химической технологии (тез. докладов II Международной научно-практической конференции «Обработка поверхности и защита от коррозии», 20 апреля 2023 г.). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2023. Том XXXVII. № 2. С. 138–140.

16. Щербакова А.В., **Алешина В.Х.**, Григорян Н.С. Исследование сернокислого

электролита меднения отверстий печатных плат. Успехи в химии и химической технологии (тез. докладов XXXVII Международного конгресса молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2023», 18 октября 2023 г.). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2023. Том XXXVII. № 11. С. 30–32.

### **Патенты**

1. Композиция для электрохимического меднения сквозных отверстий печатных плат: заявка на патент № 2023117503 РФ / **Алешина В.Х.**, Григорян Н.С., Аснис Н.А., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А. – заявл. 03.07.2023.