

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертационную работу **Алешиной Венеры Халитовны**
«Разработка технологического процесса электроосаждения равномерных медных покрытий
в отверстиях печатных плат», представленную на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности
2.6.9 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Диссертация Алешиной В.Х. посвящена разработке технологии гальванического меднения, позволяющей получать равномерные, пластичные покрытия в отверстиях многослойных печатных плат.

Диссертация изложена на 172 страницах текста, состоит из введения, 4 глав, заключения, списка цитированной литературы, включающего 177 наименований, 4 приложения, содержит 106 рисунков, 25 таблиц.

Содержание работы.

Введение посвящено обоснованию актуальности темы диссертационной работы. Во введении сформулированы цель и задачи работы, изложены положения научной новизны, теоретической и практической значимости, а также положения, выносимые на защиту, и информация по апробации результатов и публикациям.

В обзоре литературы (глава 1) автор анализирует современное состояние проблемы электроосаждения равномерных медных покрытий в отверстиях печатных плат, дана классификация печатных плат. Рассмотрены технологии производства печатных плат, приведена типовая технологическая схема изготовления печатных плат, описаны два способа формирования токопроводящего рисунка: субтрактивный и аддитивный методы, которые признаны основными в отечественной и зарубежной практике.

Процессы и электролиты меднения отверстий печатных плат описаны в главе 1.3. 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.

В главе 2 автор описывает методику исследований и использованное оборудование. Приведено подробное описание методики исследования микрорельефа поверхности покрытий, поляризационных и эллипсометрических исследований, определения рассеивающей и исследования микрорассеивающей способности электролита. Описано аналитическое определение концентрации компонентов электролита, а также тестирование электролита в угловой ячейке

Хулла.

В главе 3.1 приводится описание объектов исследования. В качестве объекта сравнения автором выбрана применявшаяся до последнего времени на многих отечественных производствах печатных плат *зарубежная* технология меднения отверстий многослойных печатных плат, в которой также используется сернокислый электролит, содержащий Cu^{2+} , H_2SO_4 , Cl^- и функциональные добавки – «ингибитор», «выравниватель» и «ускоритель».

Эксперименты по определению рассеивающей способности электролита на ячейке Херинга-Блюма, результаты которых приведены в главе 3.2, помогли диссертанту выбрать для дальнейших исследований те органические соединения, которые позволяли по отдельности или в различных сочетаниях осаждать компактные гладкие медные покрытия. Было установлено, что введение в базовый электролит полиэтиленгликолей с 400, 1000, 1500, 4000 г/моль позволяет повысить РС в среднем на 5–8%.

С помощью поляризационных исследований в работе установлено, 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. Несмотря на то, что электролит, содержащий полиэтиленгликоль 400, при некоторых концентрациях показал на ячейке Херинга-Блюма наибольшую РС, в качестве добавки-ингибитора автором выбран полиэтиленгликоль 4000. Автор обосновывает выбор тем, что указанная добавка обеспечивает высокие значения РС в бóльшем диапазоне концентраций, что является технологическим преимуществом с учетом последующих корректировок.

Автором впервые показано, что торможение процесса восстановления меди из электролита, содержащего «ингибитор», усиливается при добавлении в электролит «выравнивателя» и деполяризуется (ослабляется) при добавлении «ускорителя», а при добавлении «ускорителя» в электролит с «ингибитором» и «выравнивателем» деполяризующее действие «ускорителя» не проявляется.

В главе 3.4 приводятся результаты эллипсометрических исследований. Установлено, что добавки типа «выравниватель» адсорбируются на катоде электростатически, а толщина поверхностной пленки минимальна в отсутствие катодной поляризации и возрастает при поляризации электрода. С помощью эллипсометрических измерений определено, что толщина поверхностной пленки на катоде в присутствии в сернокислом электролите меднения отверстий печатных плат добавок «ингибитор» или «ускоритель» не зависит от поляризации катода и составляет 8–12 нм и 37–48 нм соответственно. 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.

В главе 3.5 рассмотрено распределение медного покрытия в отверстиях печатных плат. Установлено, что распределение покрытий по поверхности отверстий при введении в электролит ингибитора практически не меняется – толщина покрытия на входе выше, чем в середине отверстия. В присутствии в электролите выбранных автором выравнителей B^1 и B^2 разница толщин покрытия на входе и в глубине отверстия еще сохраняется, но она уже существенно меньше, чем в отсутствие выравнителей, особенно при использовании в качестве выравнителя соединения B^1 . Раздельное введение в базовый раствор добавки - ускорителя Y^1 практически не отразилось на распределении покрытия в отверстиях, а при сочетании в растворе ингибитора (I^1), выравнителя (B^1) и ускорителя (Y^1) в отверстиях осаждаются наиболее равномерные по толщине покрытия.

В главе 3.6 приведены результаты исследований микрорассеивающей способности электролита. Показано, что базовый электролит в отсутствие добавок характеризуется отрицательным выравнением – отношение толщины покрытия в микроуглублении к толщине покрытия на микровыступе $\delta_v/\delta_\lambda = 0,70$. Установлено, что добавки типа «ингибитор» и «выравнитель» приводят к некоторому незначительному выравнению регулярного микропрофиля, что, по мнению автора, связано с измельчением зерна кристаллов покрытия. Добавки типа «ускоритель» приводят к выравнению микрорельефа в процессе электроосаждения меди. Обнаружено, что присутствие в растворе I^1 или B^1 , или B^2 приводит к некоторому незначительному выравнению микропрофиля, что, автора связывает с измельчением зерна кристаллов покрытия. Установлено, что сочетание в растворе I^1 , B^1 или B^2 и Y^1 позволяет осаждавать равномерные по толщине покрытия внутри и на входе в отверстия печатных плат.

Определены физико-механические свойства покрытий (глава 3.7). Показано, что при введении в электролит Y^1 (5 мг/л) блеск покрытий возрастает с 50 до 550–590 GU. Относительное удлинение, а, следовательно, и пластичность покрытий, осаждаемых в разработанном электролите на 10% выше, чем у зарубежного аналога.

Глава 4 посвящена разработке технологии меднения и оптимизации состава электролита и режимных параметров процесса. Разработаны корректирующие концентраты и отработан режим корректировки раствора. Разработанная технология успешно протестирована в цехе печатных плат на АО «НИЦЭВТ», получен акт испытаний. По результатам промышленных испытаний установлено, что электролит отвечает предъявляемым требованиям по всем технологическим характеристикам (PC , 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.

Подводя итог, следует отметить, что диссертантом решены все поставленные в работе задачи и достигнута цель исследования.

Значимыми научными результатами диссертационной работы можно считать:

1. Установлено, что все типы добавок в сернокислые электролиты, используемые для меднения отверстий МПП, классифицируемых в литературе и на практике как «ингибиторы» (полиэтиленгликоли с различной молекулярной массой), «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.

2. 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.

3. 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.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

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 (Mw 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.

В качестве пожеланий и замечаний к работе можно отметить следующие:

1. Слишком большой объем (80 с.) глав «аналитический обзор литературы» и «методика эксперимента», при этом часто изложены широко известные данные.

2. Встречаются неудачные литературные обороты, например, «методика экспериментов» (с.75), «хлор-ионов» (с. 89).
3. Не указано, на чем основан выбор параметров напряжения на ячейке (0,5 и 1,0 В) при определении толщины адсорбционных пленок на катоде и при каких гидродинамических условиях проводились измерения.
4. Имеются разночтения в составе «базового электролита». На с.95 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. Однако, на с.97 (рис 3.3-3.6, табл.3.2), используется электролит состава (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 60; H_2SO_4 (96 %) 220; NaCl 0,11. Далее, с.124 (рис. 3.39, глава 4) – приводится электролит первоначального состава, содержащий, (г/л): Cu^{2+} 25; H_2SO_4 200; Cl^- 0.070.
5. Не приведены данные о включении органических добавок и продуктов их преобразования в состав покрытия при электролизе.
6. В п.4.2. «корректировка электролита» не указан объем ванны, в которой проводили осаждение покрытия (по 2 пластины площадью по 1,5 дм² каждая, в течение одного часа при $i_k = 2,0$ А/дм²).

Заключение

Сделанные замечания являются дискуссионными, не затрагивают сути работы и основных выводов диссертации. Научные выводы диссертационной работы, как и выносимые на защиту положения, достаточно обоснованы. Работа изложена последовательно, сбалансирована в своих основных частях и в целом хорошо оформлена.

Результаты диссертационного исследования представлены в 20 печатных работах, в том числе 2 статьи в изданиях, включенных в международные базы цитирования Scopus и WoS, 1 статья в журнале, рекомендованном ВАК РФ для публикации материалов диссертаций, 1 заявка на патент, 16 материалов и тезисов докладов конференций. Работа прошла хорошую апробацию, ее результаты сообщались на международных и всероссийских конференциях. Автореферат диссертации полностью отражает ее содержание.

Результаты работы могут быть использованы на предприятиях и в организациях, таких как: АО «НИЦЭВТ», АО «РКС», ООО «Резонит», АО «НПК «Элара» имени Г.А. Ильенко», АО НПП Радиосвязь и др.

По актуальности, новизне, достоверности результатов, обоснованности выводов и практической значимости диссертационная работа Алешиной В.Х. соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», учрежденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой

степени кандидата наук. Содержание работы соответствует паспорту научной специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Считаю, что **Алешина Венера Халитовна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Официальный оппонент:

Профессор кафедры «Технология электрохимических производств» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», д.х.н., доцент (02.00.05. Электрохимия)

« 22 » ноября 2023 г.

⇒ Я.В. Ившин

Подпись Ившина Я.В. удостоверяю.

Ученый секретарь Ученого совета ФГБОУ ВО «КНИТУ»

Р-

И.А. Загидуллина

Сведения об организации, в которой работает оппонент:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

Почтовый адрес: 420015, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68

e-mail: office@kstu.ru, IvshinYaV@corp.knrtu.ru

Контактные телефоны: +7(843)231-43-71 внутр. +7(843)231-41-29

Подпись Ившин Я.В.
удостоверяю.
Начальник управления кадрового и документационного обеспечения
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
И.Ш. Харисов
20 23 г.

