

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 для важнейшей стадии производства многослойных печатных плат – металлизации отверстий.

Работа изложена на 172 страницах текста, содержит 106 рисунков, 25 таблиц и включает следующие разделы: введение, 4 главы и выводы. Список цитируемой литературы включает 177 наименований, в том числе многие зарубежные работы и стандарты.

Актуальность работы. Диссертационная работа Алешиной В.Х. посвящена решению весьма важной в прикладном отношении проблеме – разработке отечественной технологии гальванического меднения отверстий многослойных печатных плат (МПП).

Содержание диссертации. Во *введении* обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, обозначены научная новизна и практическая значимость диссертации, а также позиции, выносимые на защиту.

В связи с тем, что отечественные технологии не удовлетворяют современным требованиям в части равномерности покрытий по толщине в отверстиях печатных плат с высоким аспектным отношением, российские производители вынуждены использовать для стадии металлизации отверстий МПП импортные технологии меднения. Актуальность проблемы обострилась в последние годы в связи со сложившейся макроэкономической ситуацией.

В *первой главе* представлен обстоятельный аналитический обзор научно-технической литературы, посвященный 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, отмечено, что органические добавки в сернокислый электролит меднения ПП в литературе и на практике подразделяются, с учетом предполагаемого механизма действия, на «ингибиторы», «выравниватели» и «ускорители». Обсуждены имеющиеся в литературе гипотезы о механизме действия добавок в сернокислый электролит меднения МПП, отмечается, что они противоречивы и недостаточно обоснованы экспериментальными данными. Совершенно правильно диссертант отмечает, что термин «выравниватель» в данной технологии имеет иной смысл, чем это принято в традиционной гальваностегии.

Выполненная автором очень большая работа с литературой заслуживает отдельной высокой оценки.

Описание методики исследований и использованного оборудования приведено во второй главе. Диссертант выбрал для исследований корректные методики экспериментов и использовал для их реализации соответствующее современное оборудование: сканирующий электронный микроскоп, металлографический микроскоп с цифровой камерой, потенциостат-гальваност с термостатированной трехэлектродной электрохимической ячейкой и с вращающимся дисковым электродом, установку для циклической вольтамперометрии, универсальную испытательную машину. Толщину поверхностных пленок автор определял на эллипсометре, используя для расчетов соответствующую трехслойную математическую модель. Методическую работу диссертанта также следует высоко оценить.

В третьей главе описаны объекты исследований, приведены и обсуждены результаты экспериментов. В качестве базового электролита диссертантом был выбран сернокислый электролит с высоким содержанием серной кислоты. С целью обеспечения высокой рассеивающей способности электролита в него вводились функциональные добавки. Многочисленные эксперименты с помощью ячейки Херинга-Блюма позволили автору выбрать из большого количества соединений для дальнейших исследований наиболее перспективные: в качестве добавки-ингибитора были выбраны макромoleкулярные соединения – полиэтиленгликоли с молекулярной массой (далее ММ) 400, 1000, 1500, 4000, 8000 г/моль, полипропиленгликоли, поливиниловый спирт; в качестве добавки-выравнивателя – многочисленные азотсодержащие соединения, полиэтиленмин (B^1), 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилин хлористый (B^2), и ряд других. В качестве ускорителя использовались серусодержащие органические соединения: 3-меркапто-1-пропансульфонат натрия (Y^1), 3-(аминоиминометил)-тио-1-пропансульфоновая кислота (Y^2), метансульфоновая кислота (Y^3), пара-толуолсульфоновая кислота (Y^4), натриевая соль метанитробензолсульфонокислоты (Y^5), 2-сульфанилуксусная кислота (Y^6), натрий N,N-диэтилдитиокарбамат 3-водный (Y^7) и др.

С помощью катодных поляризационных кривых, а также хронопотенцио- и хроноамперограмм диссертантом в работе впервые установлено, что все три типа 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.

С помощью эллипсометрических измерений впервые определена толщина поверхностных пленок на катоде при отдельном введении трех типов добавок и различных их сочетаниях в электролите меднения. Так, толщина поверхностной пленки в электролите с добавкой ингибитор составляет ~ 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, по мнению автора, косвенно подтверждает преимущественную адсорбцию выравнивателя на входе в отверстия, где локальная плотность тока выше, чем в середине отверстия.

Распределение медного покрытия внутри отверстий и на поверхности МПП диссертант исследовал с помощью поперечных шлифов тест-купонов с набором отверстий различного диаметра. Представленные в работе 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 большей концентрацией силовых линий электрического поля, т.е. на выступающих частях катода, и ингибируют там восстановление металла. Это интересный вывод, достойный дальнейшего изучения и обсуждения.

Раздельное введение в базовый раствор ускорителя У1 практически не отразилось на распределении покрытия в отверстиях, а сочетание в растворе ингибитора (полиэтиленгликоля 4000, выравнивателя (полиэтиленimina или 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилина хлористого) и ускорителя (3-меркапто-1-пропансульфоната натрия) позволяет осаждать равномерные по толщине покрытия внутри и на входе в отверстия МПП.

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. По мнению, автора, действие добавки-ускорителя на входе в отверстие не проявляется потому, что наряду с ингибитором на этих участках адсорбирован еще и выравниватель.

С помощью регулярного микропрофиля исследована микрорассеивающая способность электролита и установлено, что добавки типа «ингибитор» (на примере полиэтиленгликоля 4000) и «выравниватель» (на примере полиэтиленимина и 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназоний-7-азо-4'-диметиланилина хлористого) практически не влияют на распределение медного покрытия на регулярном микропрофиле. Некоторое несущественное выравнивание в этих случаях автор пытается связать с измельчением зерна кристаллов покрытия, что сомнительно. Положительное выравнивание микрорельефа наблюдается при электроосаждении меди в растворе, содержащем добавки типа «ускоритель», которая вследствие диффузионных ограничений адсорбируется преимущественно на более доступных в диффузионном отношении микровыступах и, блокируя на них осаждение меди, способствует выравниванию микрорельефа и получению блестящих покрытий.

В результате проведенных экспериментов 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. Осаждающиеся покрытия по равномерности и блеску не уступают покрытиям, осажденным из зарубежного аналога. Относительное удлинение, а, следовательно, и пластичность покрытий, осаждаемых в разработанном электролите на 10% выше, чем у зарубежного аналога,

структура и пористость сопоставимы с аналогичными характеристикам покрытий, полученных в зарубежных электролитах.

Четвертая глава посвящена разработке технологии меднения отверстий ПП. Экспериментально определены рабочие диапазоны концентраций компонентов электролита, а также технологические параметры процесса гальванического меднения;

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 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. Рассчитаны составы концентратов для приготовления рабочего раствора, разработаны корректирующие концентраты и отработан режим корректировки раствора.

В приложении к диссертации приведена разработанная автором научно-техническая документация к разработанному процессу, в т.ч. лабораторный регламент на процесс, технологическая инструкция на применение сернокислого электролита меднения сквозных отверстий печатных плат, технические условия на композицию для гальванического меднения сквозных отверстий печатных плат.

Резюмируя, отмечаю, что диссертантом решены все сформулированные в диссертации задачи и достигнуты все поставленные цели.

Значимым научным вкладом в теорию гальванического меднения отверстий ПП являются новые установленные закономерности, позволившие уточнить механизм действия функциональных добавок в сернокислый электролит меднения отверстий печатных плат.

Несомненная практическая ценность диссертационной работы заключается в том, что разработана отечественная технология меднения отверстий высокоточных печатных плат, сопоставимая по достигаемым результатам с зарубежными аналогами, чрезвычайно востребованная в настоящее время на российских производствах. Разработанная технология успешно протестирована на АО «НИЦЭВТ» - одном из ведущих предприятий, производящих ПП, получен акт испытаний и рекомендации к внедрению в производство.

Замечания.

По диссертации имеется несколько замечаний:

1. В работе практически не прокомментировано влияние скорости вращения электрода на вид хронопотенцио- и хроноамперограмм, хотя эксперименты проводились при различных скоростях вращения дискового электрода. Это относится и к измерениям в угловой ячейке.

2. Данные о рассеивающей способности могут быть признаны лишь относительными до тех пор, пока не приведены конкретные размеры ячейки. Дело в том, что при одинаковом отношении межэлектродных расстояний рассчитанная РС будет разной при разных размерах ячейки, хотя ячейки будут геометрически подобными.

3. Это относится и к данным по выравниванию микроуглублений, так как сравнивались геометрические величины до осаждения и после осаждения слоя определенной толщины. Истинная же величина выравнивания не зависит от

толщины осадка.

4. От концентрации полиэтиленгликоля в растворе и его молярной массы зависит предел прочности покрытий, который является критически важной величиной. Следует пожелать диссертанту выполнить в дальнейшем соответствующие измерения.

5. Было бы интересно сопоставить данные об РС с расчетом по наклону поляризационных кривых в сочетании с электропроводностью раствора. К сожалению, автор обсуждает лишь изменения перенапряжения процесса в присутствии добавок, но не изменения поляризуемости. Интересно, кроме того, какова роль поверхностной пленки в нахождении РС, ведь она дает дополнительное электросопротивление.

Общая оценка диссертационной работы

Сделанные замечания не влияют на общее положительное впечатление от диссертационной работы и не умаляют её научной и практической ценности.

Диссертация выполнена соискателем самостоятельно и с достаточной полнотой отражает проведенные исследования. Достоверность результатов обоснована и верифицирована.

В целом, диссертация на тему «Разработка технологического процесса электроосаждения равномерных медных покрытий в отверстиях печатных плат» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой на основе выполненных исследований разработана технология меднения отверстий МПП, удовлетворяющая современным требованиям по равномерности, пластичности и блеску покрытий

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:

Ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина» Российской академии наук, доктор химических наук (02.00.05 – «Электрохимия»), профессор

04.12.2023

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

/ Гамбург Юлий Давидович /

119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31

ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина»
Российской академии наук. тел.: 8 (916) 266-70-26, e-mail: gamb@list.ru

Подпись д.х.н., профессора Гамбурга Ю.Д. заверяю

Ученый секретарь

ИРХ Э РАН, к.х.н. Г.

