

УТВЕРЖДАЮ

Директор

доктор экономических наук


С.Ю. Лопарев

2023 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики имени Н.Л. Духова» (ВНИИА) на диссертационную работу Алешиной Венеры Халитовны «Разработка технологического процесса электроосаждения равномерных медных покрытий в отверстиях печатных плат», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Актуальность темы диссертации

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.

Структура и объем 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.

Анализ работы по главам

Во введении обоснована актуальность и перспективность темы диссертационной работы. Определены цель и задачи диссертационной работы.

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 2 А/дм², t рассчитывалась с учетом требуемой толщины покрытия (25 мкм), t электролита поддерживалась в пределах 25 ± 3 мин, а перемешивание осуществлялось с помощью покачивания катодной штанги, совершающей возвратно-поступательные движения со средней скоростью 0,9 м/мин (частота $0,35$ с⁻¹, амплитуда 1,1 см). Распределение медного покрытия в отверстиях ПП определяли с помощью поперечных шлифов тест-кулона 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 M1400 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 P-40X (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/дм², механическом перемешивании и t электролита 20–25 мин. 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 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°.

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

Установлено, что все типы добавок в сернокислые электролиты, ингибируют процесс восстановления меди. Обнаружено, что ингибирование процесса восстановления меди из электролита, содержащего «ингибитор», усиливается при введении в электролит «выравнивателя» и ослабляется при введении в электролит «ускорителя». Но при сочетании в растворе «ингибитора» и «выравнивателя» деполяризующее действие «ускорителя» не проявляется. С помощью эллипсометрии определена толщина поверхностной пленки на катоде при раздельном присутствии трех типов добавок в сернокислом электролите меднения и при различных сочетаниях. Показано, что базовый электролит в отсутствие добавок характеризуется отрицательным выравниванием – отношение толщины покрытия в микроуглублении к толщине покрытия на микровыступе $\delta v/\delta l = 0,70$. Исследовано распределение покрытия на регулярном микропрофиле и установлено, что добавки типа

- «ингибитор» (на примере полиэтиленгликоля 4000) и «выравниватель» практически не влияют на микрораспределение медного покрытия. Добавки типа «ускоритель» приводят к выравниванию микрорельефа в процессе электроосаждения меди. Установлено, что сочетание в растворе полиэтиленгликоля 4000, 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназониум-7-азо-4'-диметиланилин хлористый или полиэтиленмина и 3-меркапто-1-пропансульфоната натрия позволяет осаждать равномерные по толщине покрытия внутри и на входе в отверстия ПП. Показано, что при введении в электролит 3-меркапто-1-пропансульфоната натрия блеск покрытий возрастает с 50 до 550–590 GU. Определено, что относительное удлинение, а, следовательно, и пластичность покрытий, осаждаемых в разработанном электролите на 10% выше, чем у зарубежного аналога.

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. Теоретически установлен и экспериментально подтвержден взаимно увязанный комплекс добавок для электролита меднения отверстий печатных плат, обеспечивающих равномерность по толщине медных покрытий в отверстиях и на поверхности печатных плат: «ингибитор» – полиэтиленгликоль 4000; «выравниватель» – 2-диэтиламино-3,6-диметил-9-фенилфеназониум-7-азо-4'-диметиланилин хлористый или полиэтиленмин (Mw 25000 г/моль, разветвленный); «ускоритель» – 3-меркапто-1-пропансульфонат натрия.

2. Разработана импортозамещающая 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.

Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность результатов обусловлена использованием современного оборудования с применением корректно выбранных методик экспериментов и подтверждается воспроизводимостью экспериментальных результатов, согласованностью выводов, полученных в ходе теоретических исследований с соответствующими результатами, которые были получены в ходе многочисленных экспериментов. 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.

Выводы и рекомендации по работе.

Полученные результаты представляют значительный научный и практический интерес и могут быть использованы как в производстве ПП в различных отраслях промышленной электроники, так и для развития и совершенствования теории электроосаждения металлов и сплавов.

Вопросы и замечания по работе

1. Не указано количество примесей в осаждаемом медном покрытии.
2. Не приведены данные по изменению концентрации хлорид-ионов в результате электролиза и режимы корректировки по ним.
3. Отсутствует сравнение скорости осаждения покрытий в разработанном электролите и зарубежном аналоге.

Указанные замечания не снижают научную и практическую значимость данной диссертационной работы.

Общее заключение и оценка представленной диссертационной работы


Диссертация Алешиной Венеры Халитовны на соискание ученой степени кандидата технических наук представляет собой законченную научно-квалификационную работу. Все положения и выводы диссертации опубликованы в изданиях, включенных в международные базы цитирования Scopus и WoS, а также в журнале, рекомендованном ВАК РФ и доложены на международных и всероссийских конференциях.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Представленная к защите диссертационная работа Алешиной В.Х. «Разработка технологического процесса электроосаждения равномерных медных покрытий в отверстиях печатных плат» по критериям актуальности, научной новизны и практической значимости соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном 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, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Диссертационная работа Алешиной Венеры Халитовны рассмотрена и обсуждена на заседании НТС отделения материаловедения ФГУП «ВНИИА» имени Н.Л. Духова, протокол № Прот Т0075/274-2023 от 30.11.2023.

Заместитель главного конструктора –
начальник отделения материаловедения,
д.т.н., с.н.с.



А.В. Соковишин

Заместитель начальника отделения материаловедения-
начальник научно-исследовательского отдела,
к.х.н.



С.А. Федотов

Сведения о ведущей организации

Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики имени Н.Л. Духова» (ВНИИА). Российская Федерация, 127030, г. Москва, Сушевская ул., д. 22. Телефон: +7 (499) 978-78-03, e-mail: vniia@vniia.ru