

Химические процессы в производстве печатных плат: старые проблемы и новые решения Alfachimici

В последнее время отечественным производителям печатных плат все труднее удовлетворять растущие требования конструкторских разработок и технологий. Пытаясь выйти на мировой уровень или приблизиться к нему, производители приобретают новое, более точное и технологичное оборудование, но не всегда достигают желаемого результата. Дело в том, что одним из важнейших факторов, влияющих на качество и класс точности изготовления печатных плат, является применение высококачественных специализированных материалов и химикатов, в частности используемых для химико-гальванических процессов.

Татьяна Смертина

technolog@absolut.spb.ru

В то время как производители оборудования для производства печатных плат неперестанно совершенствуют и повышают его технические характеристики, разработчики химических продуктов также делают все возможное для того, чтобы создать реальные условия производителям печатных плат для реализации самых высоких требований технологии.

В настоящей статье речь пойдет о новых разработках и преимуществах современных химических продуктов для производства печатных плат, их назначении, видах и свойствах. Обзор составлен на примере технологических разработок компании Alfachimici (Италия). Многим производителям ПП эти сведения помогут более свободно ориентироваться в широком ассортименте химикатов, предлагаемых сегодня на рынке, чтобы сделать правильный выбор.

Для примера рассмотрим самый распространенный комбинированный позитивный метод изготовления многослойных и двухсторонних печатных плат с классической металлизацией отверстий.

Очистка стенок отверстий МПП от наволакивания смолы

Ранее используемый метод очистки в серной кислоте имеет ряд недостатков, таких как высокая агрессивность раствора, непостоянство и сложность контроля степени травления, образование продуктов реакции на стенках отверстий, необходимость в последующей двукратной гидроабразивной зачистке, плохая адгезия покрытия из-за отсутствия микрорельефа на поверхности смолы, гигроскопичность кислоты и ее неспособность растворять клей, необходимость дополнительного применения плавиковой кислоты для растворения стекловолокна.

Растворы перманганатной очистки стенок отверстий (так называемые процессы Desmear) лишены всех этих недостатков. Перманганат калия окисляет органические вещества до CO_2 , H_2O , восстанавли-

ваясь при этом до манганата (MnO_2). Процесс очистки включает 3 основных шага:

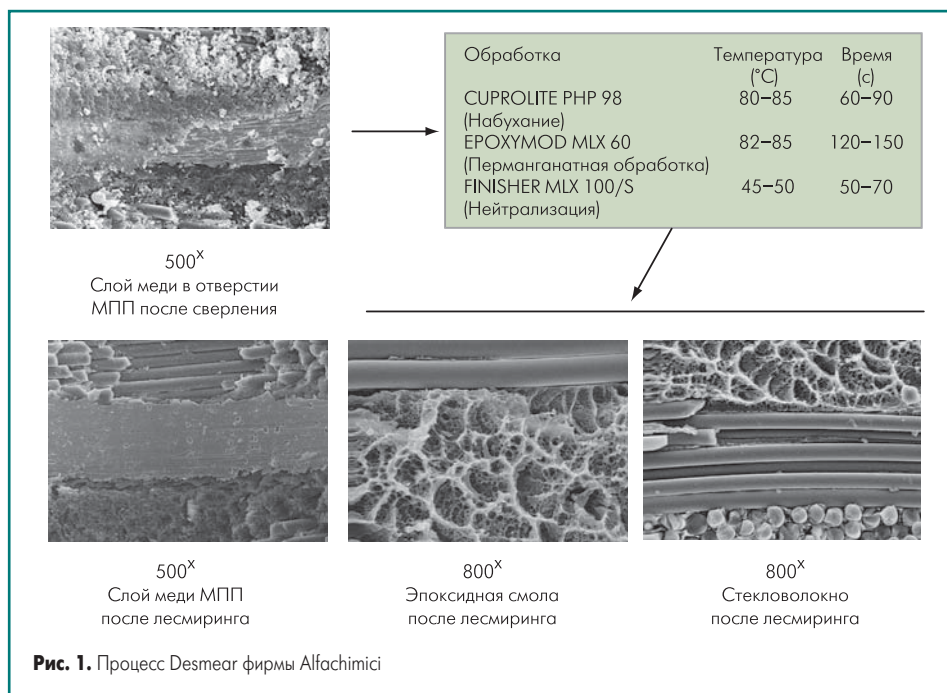
1. Предварительная пропитка, в результате которой происходит увеличение микропористости и набухание смолы, чем обеспечивается равномерность последующего травления в перманганате.

2. Травление в растворе перманганата. Проблема этих растворов в низкой производительности, которая в современных разработках успешно решена различными методами регенерации раствора, например, с помощью периодического добавления химического реоксиданта в рабочую ванну. Регенерацию манганата в перманганат также можно осуществлять путем установки модуля автоматической электрохимической регенерации непосредственно в рабочую ванну. Такие системы являются более эффективными, так как не требуют непрерывной фильтрации рабочей ванны, снижают частоту проведения анализов и продлевают срок службы ванны.

Современные перманганатные составы обладают высокой стабильностью, постоянством степени травления, созданием оптимальной микрошероховатости для хорошей адгезии, простотой проведения лабораторных анализов и утилизации отработанных растворов.

3. Нейтрализация остатков травильного раствора. Наиболее эффективны растворы на основе серной кислоты и перекиси водорода. С целью снижения возможности возникновения проблем с образованием «розовых колец» вокруг отверстий МПП, специалистами компании Alfachimici (Италия) разработан восстановитель-нейтрализатор без содержания перекиси водорода и хлористых соединений, который сводит к минимуму данную проблему.

Эффект «розовых колец» — проблема, возникающая в процессе производства многослойных печатных плат, в технологии изготовления которых применяется черное оксидирование меди. Это результат растворения слоя черного оксида меди при очистке



отверстий перед металлизацией в составах, содержащих сильные окислители. В поперечном разрезе данный дефект имеет форму кольца розового или красного цвета (цвета чистой меди) и является причиной снижения адгезии последней с эпоксидной смолой.

На рис. 1 приведен наглядный пример эффективности процесса перманганатной очистки.

Состав для набухания CUPROLITE PHP 98 имеет чрезвычайно низкое поверхностное натяжение (около 30 дин/см), что позволяет обрабатывать переходные отверстия с высоким коэффициентом отношения диаметра отверстия к толщине платы.

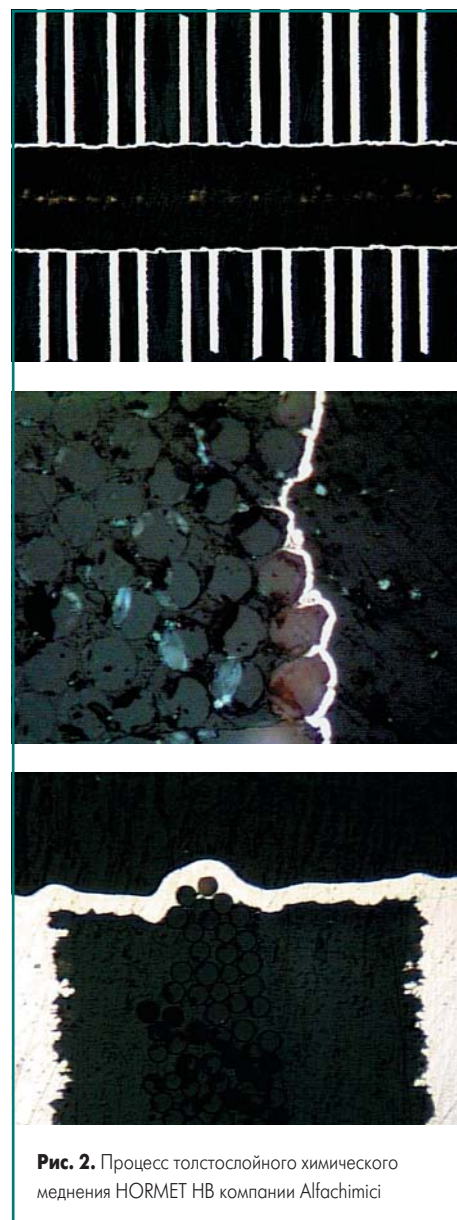
Нужно также отметить, что специально разработаны составы для травления материалов с высокой температурой стеклования (T_g), например, на основе полиимидных смол. Можно варьировать степень травления, изменяя температуру раствора и время обработки в зависимости от типа применяемого материала и T_g .

Металлизация отверстий печатных плат

Основные проблемы этой части технологического процесса изготовления печатных плат — неполное покрытие поверхности стенок отверстий и низкая адгезия слоя химически осажденной меди. Причины — плохая или недостаточная подготовка поверхности как меди, так и диэлектрика, нестабильная работа ванн катализатора и химического меднения, наличие статического электричества, удерживающего пыль, и как следствие, плохая смачиваемость стенок отверстий.

Для достижения максимальной адгезии слоя химической меди к диэлектрику ученые-химики разработали ряд составов, применение которых в комплексе позволяет металлизировать отверстия и микроотверстия без проблем. Современные технологические процессы металлизации характеризуются следующими свойствами:

- Высокая стабильность растворов.
 - Высокая каталитическая активность раствора катализатора при низкой концентрации палладия (0,1 г/л); растворы не оставляют пленки на медных поверхностях, обеспечивая этим высокую прочность сцепления с последующим слоем химической меди.
 - Разработанные новые очистители-кондиционеры снимают статическое электричество, имеют нейтральный pH (снижение проблемы «розовых колец»). Специализированный состав очистителя CUPROLITE X98 позволяет работать с очень низкими концентрациями палладия в растворах-катализаторах (40–70 мг/л). Раствор обеспечивает обработку всей поверхности отверстий, включая стекловолокно и эпоксидную смолу, и подходит для металлизации тефлоновых материалов (PTFE). Здесь нужно отметить, что в случае металлизации PTFE-материалов концентрации солей палладия в коллоидном растворе все же должна быть выше, чем обычно.
 - Уменьшение концентрации основных компонентов в рабочем растворе и высокая их концентрация в корректирующем растворе позволяют снизить объемы отработанных растворов химического меднения.
- Базовые составы растворов химического меднения остались стандартными — тартратные и трилонатные. Существенно снижены рабочие концентрации растворов, улучшена стабильность и простота обслуживания.
- Важным моментом является тот факт, что выбор раствора химического меднения определяется не только его типом комплексообразователя, но и типом технологического процесса. Здесь два основных пути:
- через тонкий слой химической меди (0,6–1 мкм) с последующей затяжкой гальванической медью;
 - через толстый слой химической меди (1,8–2,2 мкм), но без гальванической затяжки.



Первый путь классический и распространенный в России, а второй — укороченный и более дешевый вариант, позволяющий организовать процессы Desmeat и металлизации (PTH) в горизонтальный конвейерный процесс (например, процесс HORMET HB — см. рис. 2). Данный вариант эффективен только в случаях серийных производств.

Компанией Alfachimici разработан состав хелатного раствора химического меднения CUPROTHICK 84, позволяющий из одного и того же раствора покрывать слои тонкой и толстой химической меди, изменяя параметры и режимы работы. Осаждение меди происходит селективно, обеспечивая соотношение толщины покрытия в отверстиях и на поверхности платы от 3:1 до 2:1. На рис. 3 представлены фотографии, демонстрирующие высокое качество покрытия всей поверхности стенок отверстий.

В случае необходимости сокращения количества технологических операций, например при ограничениях в площади производственного участка либо при необходимости снижения трудоемкости изготовления деталей и т. п., возможно применение универсального раствора TRIPHASE PHP, совме-



Стекловолокно, покрытое тонким слоем химической меди из тартратного раствора CUPROSURE 93

Стекловолокно, покрытое тонким слоем химической меди из раствора CUPROTHICK 84

Микроотверстие многослойной печатной платы с толстым слоем химической меди. Отношение диаметра отверстия к толщине платы 1:7

Рис. 3. Качество покрытия стенок отверстий

щающего в одной обработке выполнение трех задач: нейтрализацию остатков перманганата, кондиционирование и микро-травление.

Формирование рисунка печатных плат наращиванием гальванической меди и металлорезиста

Краеугольными проблемами операции гальванического меднения являются недостаточная рассеивающая способность электролитов, неравномерность толщины меди в отверстиях и на поверхности платы, внутренние напряжения и низкая пластичность медных покрытий.

Тепловое расширение диэлектриков по оси Z (вдоль оси отверстий) значительно больше, чем по X и Y, так как структура стеклоткани в этих направлениях оказывает армирующее воздействие. Поэтому недостаточная пластичность слоя гальванически осажденной меди и наличие внутренних напряжений в покрытии недопустимы (рис. 4).

Относительное удлинение медного покрытия для двухсторонних ПП должно быть не менее 4%, а для многослойных ПП — не менее 6%. Меднение же текстолитов для СВЧ-приложений с тефлоновыми наполнителями требует ряда особых решений. Более высокий коэффициент теплового расширения тефлона

в поперечной плоскости (оси Z) вынуждает применять медь с минимальной пластичностью 12–15%. К тому же минимальная толщина металлизации отверстий 0,0015 дюйма (38 мкм) значительно сокращает коэффициент отказов. Присутствие же в некоторых СВЧ-материалах керамических наполнителей, снижающих коэффициент теплового расширения по оси Z, не облегчает требований к их металлизации по причине адсорбции влаги из водных растворов. Поэтому в процессе обработки таких материалов заготовки плат необходимо сушить после каждой операции, где контакт с влагой имел место.

Наиболее распространенным типом электролитов меднения по-прежнему остается серноокислый. Специалистами компании Alfachimici разработана специальная добавка PENETRA 93 в серноокислый электролит меднения, которая позволяет получить пластичный осадок с низкими внутренними напряжениями и очень высоким относительным удлинением (18–26%). Добавка состоит из устойчивых органических веществ и не имеет тенденции к образованию продуктов разложения, вызывающих повышенные напряженности осадка (рис. 5).

Что касается равномерности распределения покрытия из электролита, здесь максимальные возможности современных добавок будут напрямую зависеть не только



400× Глухое микроотверстие после гальванического наращивания меди

400× Глухое микроотверстие после термоудара

Сквозное отверстие МПП после теста на пайку

Рис. 5. Процесс гальванического меднения PENETRA 93

от рассеивающей способности электролита, но и от комплексного сочетания свойств этих добавок с оснащённостью гальванических ванн. Микровибрация, импульсные источники тока, разделение источников питания для разных сторон заготовок, покачивание катодных штанг под углом, плавающие экраны, безвоздушные эжекторные системы подачи раствора к микроотверстиям и циркуляции раствора (обеспечивающие отсутствие микропузырьков воздуха при металлизации микропереходных отверстий), а также множество других конструктивных решений позволяют добиться высочайших результатов. Например, комплексное применение специальных блескообразующих добавок и патентованных разработок для химико-гальванических линий ComPal фирмы Process Automation International Limited позволяет реально покрывать глухие микроотверстия, а также сквозные микроотверстия с соотношением диаметра отверстия к толщине платы 1:20 с диаметром сквозного микроотверстия 300 мкм (рис. 6).

Наиболее распространенные типы металлорезистов — это сплав олово-свинец и олово. Олово сейчас находит все более широкое применение ввиду повсеместного ухода от использования токсичных металлов. К тому же чистое олово легче снимается.

Электролиты лужения, основанные на метансульфоновой кислоте, не имеют тенденции к пассивации анодов, не агрессивны по отношению к сухим пленочным фоторезистам водощелочного проявления и обеспечивают осаждение мелкокристаллического покрытия с хорошей кроющей способностью.

Несмотря на экологические проблемы, электролиты олово-свинец все еще находят широкое применение в производстве ПП. Основные проблемы электролитов для осаждения сплава олово-свинец — это та же рассеивающая способность, неоднородность состава сплава в отверстиях и на проводниках, влияющая на качество оплавления и скорость снятия металлорезиста.

Новые добавки в борфтористоводородный электролит Plustan Penta не содержат

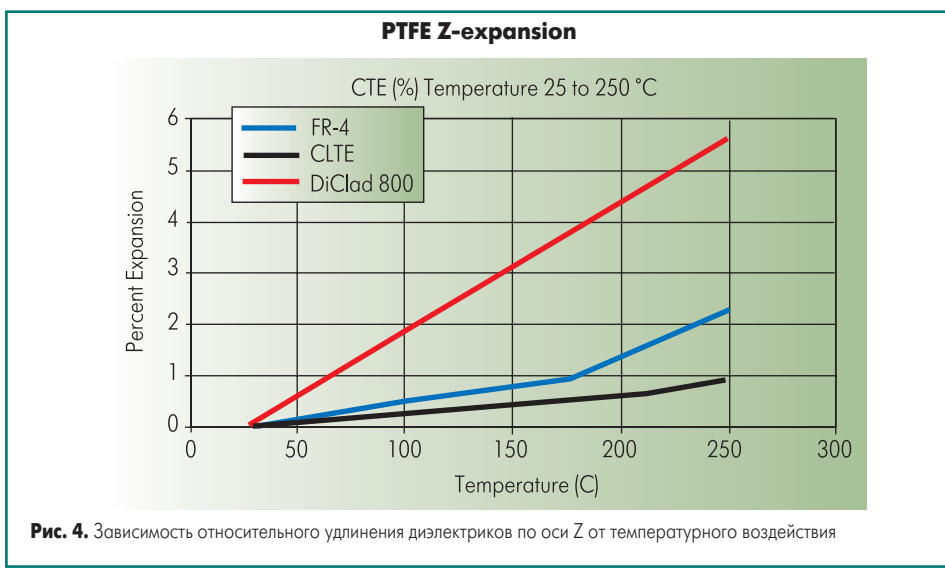
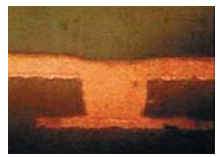


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения диэлектриков по оси Z от температурного воздействия



Запечатанное отверстие,
диаметр 100 мкм, 95%-е
заполнение



Переходное отверстие
с соотношением 1:20,
диаметр 300 мкм



Глухое отверстие
диаметром 75 мкм

Рис. 6. Металлизация отверстий на линии ComPal

пептонов или каких-либо его производных. Этим обусловлена чистота раствора, свободная от продуктов их распада, что избавляет от необходимости частой обработки электролита активированным углем с целью очистки от органических примесей. При использовании добавок обеспечивается равномерность по составу осадка и близкое к 1:1 отношение толщины покрытия в отверстиях и на поверхности платы.

Финишные покрытия проводящего рисунка печатных плат

Самым простым и распространенным финишным покрытием в России сегодня является горячее лужение с выравниванием припоя горячим воздухом (HASL). Хотя данный процесс не относится к теме нашей статьи, кратко остановимся на специально разработанных средствах повышения качества HASL-покрытий: водорастворимые флюсы с повышенной термостабильностью, масла и антиоксиданты для горизонтальных и вертикальных машин лужения. Для установок лужения PENTA компанией Alfachimici разработан специальный флюс с низкой кислотностью и низкой вязкостью, который предотвращает осаждение сплава олово-свинец на стальные части оборудования. Свойства высокой термостабильности реализованы также в составах специальных флюсов и масел для процессов ИК-оплавления сплава олово-свинец.

В последнее время все большее распространение приобретает поверхностный монтаж, усложняются схемы печатных плат под BGA-компоненты. Требования к плоскостности монтажных площадок повышаются. Покрытие сплавом олово-свинец на установках HAL не всегда удовлетворяет повышенным требованиям по равномерности и толщине покрытия. Возможные решения — покрытие иммерсионным золотом, химическим оловом, органическими защитными покрытиями.

Широко применяемые ранее электрохимические покрытия никель-золото и серебропалладий вызывали проблемы с излишним расходом драгоценных металлов, трудностями

с подводом тока и изоляцией поверхностей, не предназначенных для покрытия золотом.

Несмотря на определенные сложности в обслуживании химических растворов никелирования и иммерсионного золочения, преимущества их очевидны: не нужен подвод тока к деталям, следовательно, нет проблем, описанных выше. Нанесение равномерного по площади платы слоя 24-каратного золота толщиной около 0,1 мкм значительно снижает его расход. Слой никеля и золота имеет хорошую способность к пайке припоями с различными флюсами, даже после длительных периодов хранения и нескольких циклов термической обработки.

Гальванические покрытия никелем или золотом также имеют место сегодня в производстве печатных плат для покрытия концевых контактных площадок или в случае повышенных технических требований заказчиков. С этой целью применяется и покрытие золото-кобальт с содержанием золота 99,92%, где кобальт вводится для повышения твердости покрытия (145–150 по Кнупу или 131–137 по Виккерсу).

Иммерсионное лужение — химический процесс покрытия мелкокристаллическим компактным слоем чистого олова толщиной около 1 мкм, не имеющим проблем с образованием «усов» и сохраняющим способность к пайке в течение, как минимум, 1 года. Процесс менее дорогой, чем иммерсионное золочение, но и имеющий меньшую коррозионную стойкость по сравнению с золотом.

Еще одна альтернатива процессу HAL — органические защитные покрытия (OSP). Стоит отметить большой рост распространения данного типа покрытий на мировом рынке производителей печатных плат за последние несколько лет. Покрытия представляют собой органические составы, при обработке в которых происходит формирование тонкого органического защитного слоя селективно только на медной поверхности. Органические пленки обеспечивают защиту медной поверхности от коррозии и сохраняют способность к пайке в течение нескольких месяцев.

Состав ORGASOL SMT компании Alfachimici имеет высокую устойчивость к тепловому удару, поэтому может быть использован для защиты изделий, произведенных по смешанной технологии (с металлизированными сквозными отверстиями и площадками под SMD-компоненты), которые нуждаются в нескольких этапах нагрева пе-

Таблица 1. Распространение финишных покрытий на мировом рынке и в Японии

Финишное покрытие	На мировом рынке		В Японии
	2001 год	2006 год (прогноз)	2001 год
HASL	60%	32%	35%
Ni/Au	20%	27%	22%
OSP	15%	28%	41%
Ag	3%	8%	2%
Sn	2%	5%	0%

Таблица 2. Затраты на производство 1 м² финишных покрытий

Финишное покрытие	Затраты, %
HASL	100
Ni/Au	200
OSP	30
Ag	80
Sn	70

ред заключительным этапом пайки волной. Поверхность меди, покрытая ORGASOL SMT, сохраняет отличную паяемость после множества циклов оплавления в инфракрасной печи.

Состав ORGASOL MSP — наиболее гибкая альтернатива HASL-лужению для печатных плат, производимых по смешанной технологии. Это OSP-покрытие не оставляет следов на золотом покрытии и обеспечивает отличную паяемость после повторных и продолжительных термических воздействий. Данное покрытие позволяет производить платы с двумя типами финишных покрытий на одной плате, например, золото и OSP-покрытие, уменьшая стоимость изделий. Покрытие совместимо со всеми типами флюсов, включая несмываемые.

Стоит также отметить и недостатки органических защитных покрытий, например, невозможность визуального контроля (покрытия полностью прозрачны) и механическая непрочность покрытия. Однако такие преимущества, как малые затраты, простота организации процесса, отсутствие лишних термических и химических агрессивных воздействий на плату, делают их экономически выгодным и эффективным решением, что подтверждается все большим распространением OSP-покрытий во всем мире.

Травильные растворы для печатных плат

Качество травления меди с пробельных мест определяется двумя основными факторами: скоростью травления и величиной бокового подтравливания. Точность травления является одним из определяющих факторов класса точности изготавливаемых плат.

Современные травильные растворы — кислые меднохлоридные и щелочные медноаммиачные — имеют ряд добавок, обеспечивающих стабильность растворов и равномерность травления. Несмотря на хорошие результаты по коэффициенту бокового подтравливания, кислые травильные растворы на основе хлорида железа (III) не находят применения в силу нестабильности скорости травления по мере накопления меди в растворе.

Как и в случае с гальваническими процессами, в процессах травления немаловажным фактором качества является оснащенность применяемого оборудования. Непрерывный контроль и автоматическое корректирование раствора позволяют постоянно поддерживать параметры процесса в узких пределах,

обеспечивая минимальное боковое подтравливание за счет постоянства высокой скорости травления (например, скорость травления меди в щелочном составе ULTRAINCIDE 35/35 составляет 60–70 мкм/мин).

Процессы подготовки слоев многослойных печатных плат перед прессованием

Процессы создания на поверхности медных проводников слоя черного оксида широко распространены на производствах МПП. Но нестойкость оксида меди в растворах травления при очистке отверстия МПП (эффект «розовых колец») и приводит к попаданию химикатов в образованные при растворении оксида «щели» между слоем меди и эпоксидной смолой. Удалить промывкой из таких «щелей» химикаты и влагу очень трудно. Все это приводит к расслоению после термообработки уже покрытой гальванической медью многослойной платы в результате попыток выхода влаги изнутри. Для увеличения адгезии слоев МПП предлагаются следующие решения.

- Процесс черного или коричневого оксидирования меди с последующей пропиткой в специальном составе SEALEX 92, создающем на поверхности оксида защитную

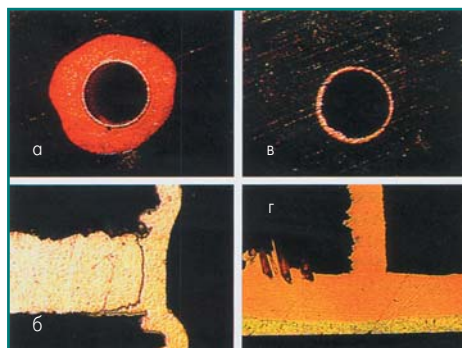


Рис. 7. Вид дефекта «розовые кольца» и эффективность применения процесса SEALBOND: а — дефект при обычном процессе черного оксидирования, горизонтальный разрез; б — эффект расслоения между слоем меди и смолой вследствие плохой адгезии между черным оксидом меди и смолой (усилие на отрыв 0,4–0,8 кг/см); в–г — вид после применения нового процесса SEALBOND, который демонстрирует отсутствие эффекта «розовых колец» и повышение адгезии между слоем меди и смолой до 1,3–1,8 кг/см

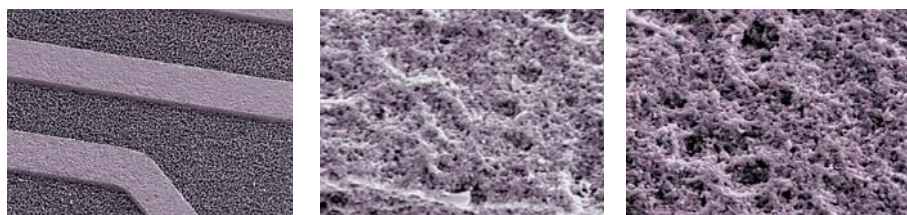


Рис. 8. Топография медной поверхности после обработки в растворе SEALBOND OMB/LC

пленку, предохраняющую оксид от растворения в процессе очистки отверстий от наволакивания смолы. Таким образом устраняется эффект «розовых колец». Применение защитного состава SEALEX 92, входящего в технологический процесс SEALBOND, позволяет платам выдерживать многократную термообработку погружением в припой при температуре 288 °С в течение 60 с без проблем расслоения (рис. 7).

- Еще одно решение для повышения адгезии — органометаллическое защитное покрытие — альтернатива черному оксиду. Процесс SEALBOND OMB/LC — низкотемпературный и менее дорогостоящий (рис. 8). Образующаяся на поверхности меди тонкая пленка коричневого цвета эффективно способствует повышению адгезии меди с препрегом, сравнимой по силе с черным оксидом (0,7–1 кг/см).

Вспомогательные растворы для производства ПП

Вспомогательные растворы тоже имеют ряд усовершенствований, играющих очень важную роль в получении высококачественной продукции.

К ним можно отнести новые универсальные составы, предназначенные для многозадачного использования. Например, раствор микротравления VELVET ETCH на основе персульфата натрия (Alfachimici) может быть использован для подготовки поверхности меди (рис. 9):

- перед нанесением сухих пленочных фоторезистов и жидких паяльных масок;
 - перед нанесением защитных органических покрытий;
 - перед процессом горячего лужения HASL.
- В данном составе осуществляется микротравление меди с созданием равномерной

микрошероховатой структуры, в результате которой площадь поверхности меди увеличивается в несколько раз. Глубина микрошероховатостей зависит от цели микротравления. Например, для обеспечения качественной адгезии с жидкими паяльными масками разница между пиками и впадинами должна быть 1,5–2,0 мкм, а для адгезии сухого пленочного фоторезиста достаточно 0,8–1,0 мкм. Подбор таких универсальных растворов производится в соответствии с поставленными задачами и требованиями.

Для растворов снятия фоторезистов разработаны добавки, предотвращающие окисление меди во время обработки, что значительно облегчает оптический контроль, например, на установках с автоматическим оптическим контролем перед последующей операцией травления слоев МПП.

Растворы снятия металлизаторов также усовершенствованы. Основные на стабилизированной азотной кислоте, составы имеют высокую скорость снятия олова или сплава олово-свинец (8–15 мкм/мин), при этом агрессивность по отношению к меди минимальна (0,5 мкм/мин). Емкость по металлу таких растворов составляет 150–200 г/л Sn/Pb. Разработаны также составы на основе перекиси водорода для процессов погружения и распыления.

В заключение хотелось бы отметить, что, ставя перед собой задачу повышения качества и класса точности выпускаемых изделий, производители должны осознать важность комплексного подхода к ее решению. Ликвидация всех узких мест в технологическом процессе изготовления печатных плат должна осуществляться не только приобретением нового оборудования, но и правильным выбором химических технологических материалов.

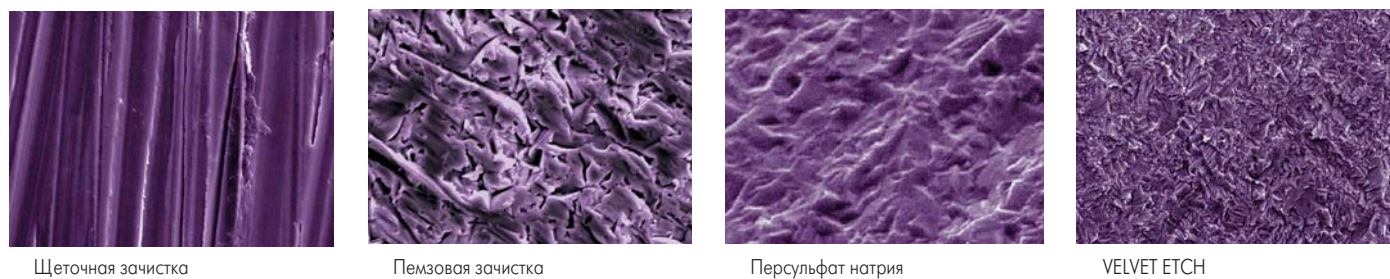


Рис. 9. Топография поверхности меди после различных типов механической и химической обработки поверхности (увеличение 2000 \times)