



Подготовка поверхности меди. Механическая или химическая?

В процессе изготовления печатных плат поверхность меди неоднократно подвергается механической и химической обработке. Данная статья посвящена способам подготовки поверхности меди с целью усиления адгезии с диэлектриками, будь то паяльная маска, фоторезист, препрег или другие диэлектрики.

Смертина Татьяна

technolog@absolut.spb.ru

На различных этапах производства печатных плат поверхность меди покрывается различными органическими полимерными покрытиями, например сухими пленочными фоторезистами, жидкой или сухой паяльной маской, жидкими диэлектриками. Одни типы покрытий наносятся временно, другие остаются на готовом изделии. Но в любом случае адгезия диэлектрических покрытий должна быть достаточно прочной, чтобы выдерживать различные температурные нагрузки и (или) воздействия агрессивной среды как в процессе производства и сборки, так в процессе эксплуатации конечного изделия. Поэтому подготовка поверхности печатных плат перед нанесением диэлектриков имеет определяющее значение в прочности адгезии меди и органического покрытия.

Подготовка поверхности должна обеспечивать полное удаление жировых загрязнений, окислов, остатков химических веществ от предшествующих ванн обработки (например добавок в электролиты, растворов удаления металлорезиста, фоторезиста и т. п.), которые могут препятствовать качественной последующей обработке. Кроме того для обеспечения качественной адгезии меди с диэлектриками на поверхности должен быть создан микрорельеф, увеличивающий площадь поверхности.

Существуют механические и химические способы обработки. Глубина микрорельефа зависит от назначения операции и способа подготовки поверхности. Обычно для подготовки перед нанесением паяльной маски требуется большая глубина микрорельефа, чем перед нанесением сухих пленочных фоторезистов.

Механическая подготовка поверхности меди

Из механических способов подготовки поверхности меди широко применяются:

1. Щеточная зачистка.
2. Щеточно-пемзовая обработка.
3. Пемзовая обработка.

Щеточная обработка характеризуется низкими затратами на процесс (расходный материал —

щетки) и одновременным удалением органических загрязнений с созданием микрошероховатой поверхности. Недостатки:

- Невозможность обработки тонких ламинатов по причине возможности деформации даже не очень тонких материалов.
- Эффект «однонаправленности» микрорельефа обработанной поверхности (рис. 1а)
- Может быть неэффективной на не абсолютно планарных поверхностях.
- Получаемая топография поверхности меди не всегда гарантирует адгезию диэлектриков.
- Отходами процесса являются частицы меди, которые должны утилизироваться.

Щеточно-пемзовая обработка обеспечивает хорошую однородную топографию на всей поверхности меди, но также имеет недостатки:

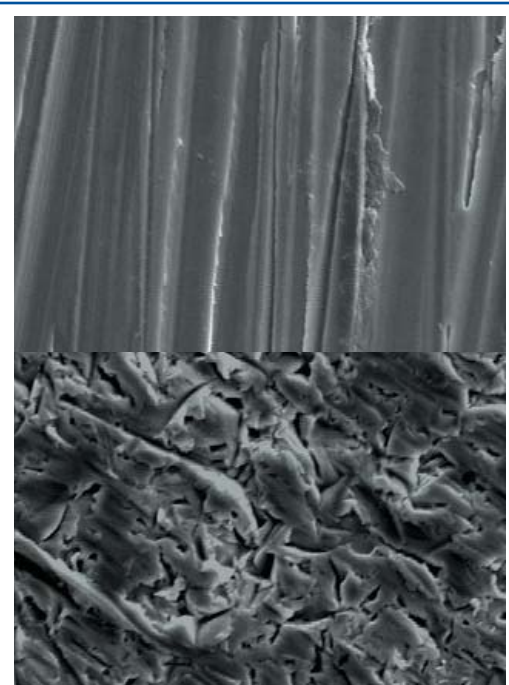


Рис. 1а, б. Поверхность меди, обработанная щетками (сверху), пемзой (снизу). Увеличение 2000х

- Может вызывать деформацию тонких и гибких материалов. Невозможно применение для очень тонких ламинатов.
- Требует более частого технического обслуживания по сравнению с щеточной зачисткой.
- Остатки пемзы могут оставаться включенными в микрорельеф поверхности.
- Необходимо обрабатывать отработанную пемзу, содержащую частицы меди.
- Эффект «однаправленности» микрорельефа обработанной поверхности.
- Может быть неэффективной на не абсолютно планарных поверхностях.

Пемзовая обработка имеет следующие преимущества:

- Нет эффекта «однаправленности» микрорельефа, он изотропичен (рис.1б).
- Подходит для не абсолютно плоских поверхностей.
- Вызывает лишь минимальную деформацию тонких материалов.
- Не требуется регулировка оборудования в зависимости от изменения толщины материала.

Недостатки:

- При работе происходит износ оборудования, поэтому требуется постоянный уход.
- Остатки пемзы могут оставаться включенными в микрорельеф поверхности.
- Необходима последующая промывка водой под высоким давлением.
- Не способен удалять органические загрязнения.
- Необходимо обрабатывать отработанную пемзу, содержащую частицы меди.

Несмотря на очевидные недостатки, все виды механической обработки находят широкое применение в отечественном производстве печатных плат, так как ее использование является эффективным при производстве сложных ПП. Наилучшую адгезию обеспечивает пемзовая обработка за счет создаваемого микрорельефа.

Химическая подготовка поверхности меди

Химическим способом подготовки поверхности является создание микрорельефа посредством микро травления поверхности меди.

Микро травление имеет следующие преимущества:

- Не вызывает проблем с деформацией тонких или гибких материалов, которая может привести к рассовмещению вследствие удлинения заготовок.
- Обеспечивается создание равномерного микрорельефа по всей поверхности меди.
- Нет эффекта «однаправленности» микрорельефа.
- Не требуется регулировка параметров работы оборудования в зависимости от изменения толщины материала.
- Подходит для не абсолютно планарных поверхностей.

Недостатки химических способов связаны с потреблением химикатов и необходимостью утилизации отработанных растворов, содержащих медь.

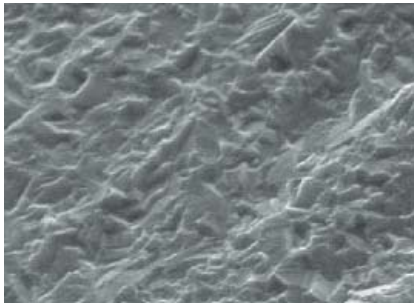


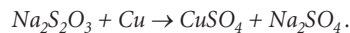
Рис. 2. Персульфатная обработка поверхности меди. Увел. 2000х

Наиболее распространенные типы растворов, используемых для микро травления, различаются по базовому составу:

1. на основе персульфатов или моноперсульфатов;
2. на основе серной кислоты и перекиси водорода.

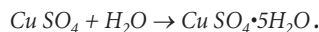
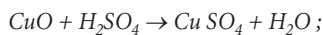
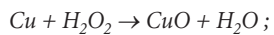
При использовании данных типов растворов необходимо производить предварительную обработку щелочными или кислотными очистителями для гарантированного удаления отпечатков пальцев и органических загрязнений.

Рассмотрим *персульфатную обработку*. Суммарное уравнение реакции выглядит следующим образом:



Травители подобного типа характеризуются довольно низкой емкостью по меди. Так как растворимость меди в персульфатных растворах низкая (15–20 г/л), необходимо очень часто корректировать рабочий раствор. Поэтому наряду с высоким расходом химикатов необходимо утилизировать большие объемы отработанных растворов. Кроме того, скорость травления сильно зависит от концентрации меди в травителе.

Растворы на основе серной кислоты и перекиси водорода. Реакции взаимодействия с медью упрощенно выглядят так:



Растворы типа H_2O_2/H_2SO_4 по сравнению с персульфатными имеют большую емкость по меди и не образуют побочных продуктов реакции. Расход химикатов ниже, и скорость микро травления относительно стабильна в широком диапазоне концентраций меди. Коли-

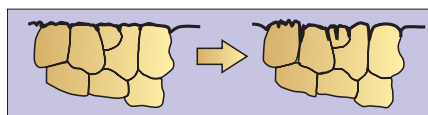


Рис. 4. Травление меди с помощью персульфатных растворов

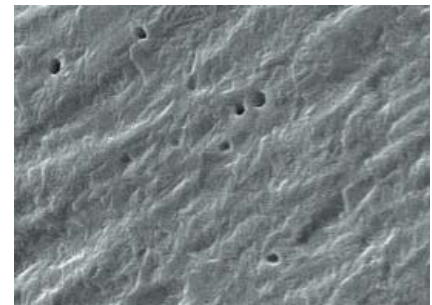


Рис. 3. Обработка в растворах на основе H_2O_2 и H_2SO_4 . Увел. 2000х

чество отработанного раствора значительно меньше.

Главным недостатком данного способа обработки является низкий уровень микрорельефа по сравнению с персульфатной обработкой (рис. 2–3). Это можно объяснить различием механизмов травления. Поверхность меди, обработанная в персульфатных растворах, показывает поверхностный микрорельеф с более ярко выраженным «разъеданием» (растворением) вокруг межзеренных границ металла. Этот эффект можно объяснить формированием гальванического элемента между различными по потенциалам участками поверхности металла. Межзеренные границы в металлах формируются в процессе затвердевания расплавленных металлов или в процессе гальванического осаждения, где отдельные кристаллы с различными ориентациями должны срастаться друг с другом. Межзеренные границы образуются в местах дефектов кристаллической решетки, которые формируются за счет присутствия неотделимых посторонних частиц, препятствующих срастанию монокристаллов друг с другом. С точки зрения коррозии межзеренные границы в большинстве металлов напоминают менее «драгоценные» участки по сравнению с кристаллами, которые являются видимыми, как зерно.

Эффект доминирующего растворения межзеренных границ при травлении металлов широко используется для подготовки металлических выборок в легкой микроскопии, чтобы улучшить видимость межзеренных границ. И это один из главных принципов, который и был использован в процессах микро травления с целью увеличения площади поверхности и создания определенной шероховатости. К сожалению, обычные травители на основе персульфатов выполняют эту задачу только до определенной степени (рис. 4). Практически, когда это касается усиления адгезии паяльной маски с поверхностью меди, их применимость оказывается

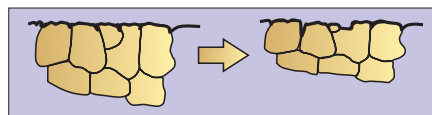


Рис. 5. Травление меди с помощью растворов на основе H_2O_2/H_2SO_4

ограниченной. Обычные травители на основе H_2O_2/H_2SO_4 практически не обладают эффектом локального растворения металла по межзеренным границам. Как правило, медь стравливается равномерно по всей поверхности металла без выявления микрорельефа (рис. 5).

На практике на большинстве предприятий России применяется механическая подготовка поверхности как перед нанесением фоторезиста, так и перед нанесением защитной паяльной маски. При изготовлении жестких печатных плат невысокого класса точности процент брака невелик. Однако при переходе предприятий на изготовление ПП более высокого класса точности возникают проблемы с адгезией фотополимерных покрытий, особенно паяльных масок. Узкие проводники имеют малую площадь, недостаточную для качественной адгезии с паяльной маской. Увеличить площадь можно за счет создания микрорельефа на их поверхности. При этом чем уже проводник, тем больше должна быть площадь поверхности получаемого микрорельефа. Применение же в данном случае механических способов исключено, как и для гибких и тонких материалов.

Поэтому основной задачей исследователей стала разработка химических составов, сочетающих в себе положительные свойства обоих типов микротравителей и обеспечивающих создание равномерного микрорельефа с высокой площадью поверхности. Исследования последнего десятилетия показали, что добавление некоторых органических добавок к растворам типа H_2O_2/H_2SO_4 , так называемое модифицирование, позволяет контролируемо усиливать растворение меди по межзеренным границам металла, выявляя зерна металла (рис. 6). Сочетание таких свойств растворов на основе H_2O_2/H_2SO_4 , как высокая емкость по меди, стабильность скорости травления, отсутствие побочных продуктов реакции и получаемый поверхностный микрорельеф, стало оптимальным решением задачи повышения адгезии органических полимерных покрытий с поверхностью меди.

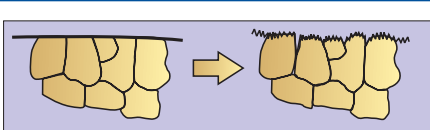


Рис. 6. Травление меди с помощью модифицированных растворов на основе H_2O_2/H_2SO_4

Модифицированные процессы микротравления на основе серной кислоты и перекиси водорода

За счет введения в базовый состав органических добавок в одной операции удалось реализовать три операции подготовки поверхности меди:

1. Обезжиривание и полное удаление даже сильных отпечатков пальцев.
2. Микротравление меди с образованием равномерного микрорельефа. Полученная

топография не вызывает трудностей с удалением фоторезиста при последующих операциях проявления и удаления.

3. Легкая пассивация медной поверхности способна сдерживать ее окисление, тем самым увеличивая разрыв по времени между микротравлением и последующим нанесением слоя диэлектрика.

Глубина микротравления от 0,4 до 1–1,5 мкм в зависимости от назначения подготовки.

Кроме совмещения трех операций в одной, данные процессы являются универсальными. Один и тот же состав можно применять для различных этапов подготовки поверхности, изменяя только время обработки, т.е. глубину микротравления:

- Подготовка перед нанесением СПФ (0,6–1,0 мкм).
- Подготовка перед нанесением жидкой паяльной маски (1,0–1,5 мкм).
- Подготовка перед горячим лужением (0,4–0,7 мкм).
- Подготовка перед нанесением органических защитных покрытий (0,5–0,7 мкм).

На рис. 7–9 представлены фотографии, сделанные на электронно-растровом микроскопе, поверхности меди, обработанной в растворах микротравления на основе H_2O_2/H_2SO_4 с различными органическими добавками.

Процессы микротравления можно организовать как погружным, так и струйным спо-

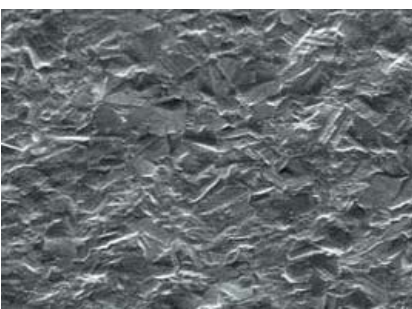


Рис. 7. Процесс INCIDE H99
Увеличение 2000х
Глубина травления 1 мкм
Емкость по меди до 40 г/л
Рабочая температура 25–35 °С

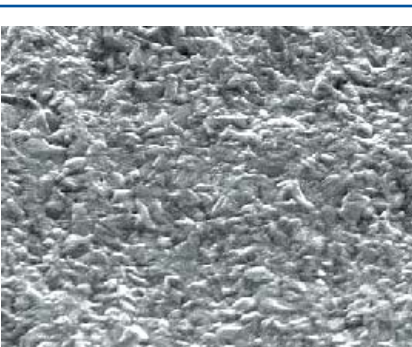


Рис. 8. Процесс MEC Bright CA-92/95
Увеличение 3500х
Глубина травления 1 мкм
Емкость по меди до 45 г/л
Рабочая температура 20–25 °С

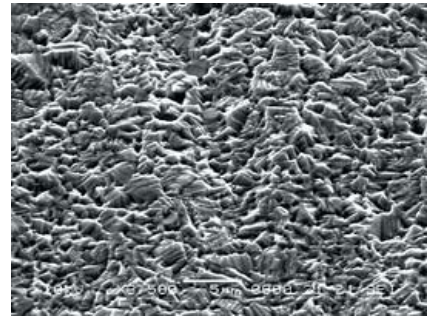


Рис. 9. Процесс MEC Bright CA-5560
Увеличение 3500х
Глубина травления 1 мкм
Емкость по меди до 55 г/л
Рабочая температура 30 ± 2 °С

соби. Наилучшая эффективность и производительность процессов достигается при обработке на установках струйного распыления растворов, например на обычных конвейерных линиях подготовки поверхности.

Преимущества использования растворов данного типа:

- Производится равномерное точное травление медной поверхности с образованием микрорельефа высокого порядка.
- Небольшой расход химикатов на корректировку, так как емкость раствора по меди намного выше по сравнению с обычными H_2O_2/H_2SO_4 — типами микротравителей.
- Низкий объем отработанного раствора. Благодаря высокой емкости раствора по меди и низкому объему отработанного раствора, увеличивается площадь обрабатываемой поверхности меди одним литром раствора.
- Простой контроль процесса. Корректирование раствора производится в соответствии с концентрацией меди или в соответствии с площадью обработанной поверхности.
- Высокая стабильность перекиси водорода. Нет излишнего разложения перекиси водорода, в результате обеспечивается высокая стабильность процесса.

Процессы микротравления на основе муравьиной кислоты

Составы на основе муравьиной кислоты относятся к новому поколению микротравителей, так как способны создавать уникальный микрорельеф, который невозможно получить ни одним другим способом обработки. Поверхность меди вытравливается вокруг кристаллов на столько глубоко, что площадь поверхности увеличивается в несколько раз больше даже по сравнению с модифицированными растворами на основе H_2O_2/H_2SO_4 .

На рис. 10–13 представлены фотографии поверхности меди, обработанной по технологии MEC Etch Bond CZ-8100 (рис. 10–11) и CZ-2001 (рис. 12–13) — процессов микротравления на основе муравьиной кислоты.

ПРОЦЕСС MEC Etch Bond CZ-8100:

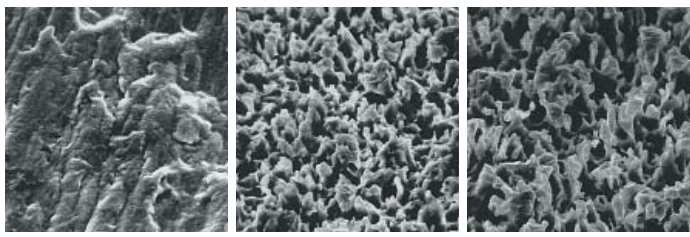


Рис. 10. Поверхность фольги
(слева направо: необработанная; 1 мкм; 2 мкм). 3500x

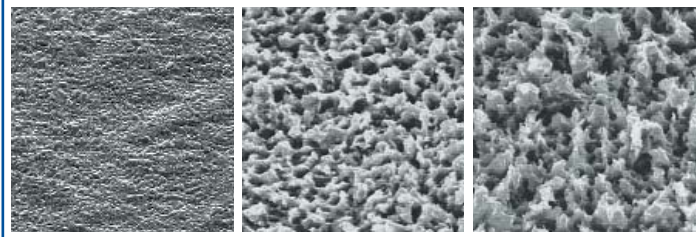


Рис. 11. Поверхность гальванической меди
(слева направо: необработанная; 1 мкм; 2 мкм). 3500x

ПРОЦЕСС MEC Etch Bond CZ-2001:

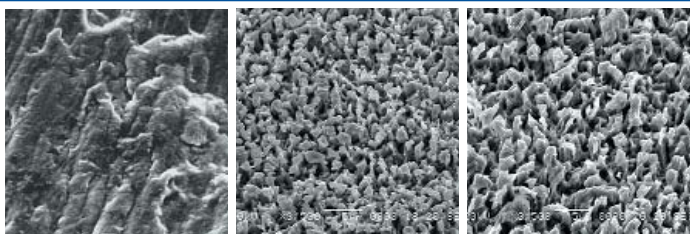


Рис. 12. Поверхность фольги
(слева направо: необработанная; 1 мкм; 2 мкм). 3500x

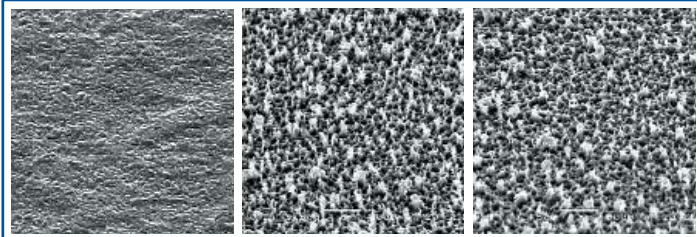


Рис. 13. Поверхность гальванической меди
(слева направо: необработанная; 1 мкм; 2 мкм). 3500x

Процессы данного типа имеют наилучшие показатели по силе получаемой адгезии с диэлектриками, что особенно важно для печатных плат с паяльной маской, подвергающихся обработке в растворах химического никелирования/иммерсионного золочения или иммерсионного лужения.

Главное отличие процесса CZ-2001 от CZ-8100 в том, что он при одинаковой глубине микроотравления создает микрошероховатость с большей площадью поверхности. Это означает, что для обеспечения одной и той же силы сцепления при использовании процесса CZ-2001 микроотравление необходимо производить на меньшую глубину, чем при процессе CZ-8100. Это также означает, что можно обрабатывать более тонкие и узкие проводники без опасности перетрава. Кроме того процесс CZ-2001 работает при более низкой температуре (табл., рис. 14).

Для осуществления равномерного микроотравления в процессах MEC Etch Bond CZ-2001/8100 необходима операция предварительной кислотной очистки поверхности меди, т. к. наличие любых загрязнений будет препятствовать травлению. Более того, качественная очистка поверхности будет играть определяющую роль в качестве получаемого

микрорельефа. Технологический процесс состоит из следующих операций:

1. Кислотная очистка.
2. Промывка водой.
3. Воздушные ножи.
4. Микроотравление.
5. Промывка водой.
6. Кислотная промывка (HCl).
7. Промывка деионизированной водой.
8. Сушка.

В условиях производства процесс микроотравления организуется только струйным способом на обычных установках конвейерного типа. Надо только проверить совместимость применяемых растворов с материалом металлических частей оборудования, которые при необходимости нужно заменить. Поэтому приобретение нового оборудования необязательно. Для обеспечения большей стабильности процесса травления и производительности раствора перед модулем обработки в микроотравителе осуществляется обдувка печатных плат сжатым воздухом («воздушные ножи») для удаления влаги. Таким образом удастся избежать разбавления раствора водой, вносимой на поверхности плат.

Помимо того, что процесс MEC Etch Bond CZ-2001 позволяет обрабатывать супертонкие проводники без опасности их перетрава, он обладает следующими преимуществами:

- Превосходная устойчивость к наличию примесей хлорид-ионов. В отличие от стандартных растворов травления на основе H_2O_2/H_2SO_4 , на работоспособность CZ-2001 не влияет наличие хлорид-ионов.
- Меньшая глубина микроотравления означает меньшее количество стравливаемого металла, т. е. меньшее количество отработанных растворов, подлежащих утилизации.
- Меньшие затраты на процесс. Более глубокие пики и впадины микрошероховатостей на поверхности меди обеспечивают лучший эффект сцепления при использовании меньшего количества травильного раствора.

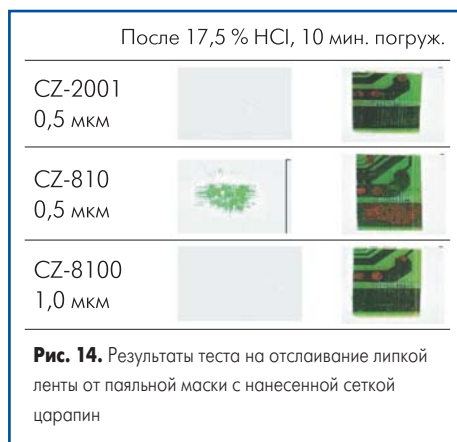
Еще одной областью применения технологии MEC Etch Bond CZ-2001 является подготовка слоев МПП перед прессованием. В этом случае после операции микроотравления (создание микрорельефа), слои МПП обрабатываются в органическом составе CL-2301. В результате на поверхности медного микрорельефа образуется тонкая органическая пленка, которая при последующем прессовании многослойной печатной платы взаимодействует с препрегом, образуя прочные химические связи. Таким образом достигается двойной эффект: адгезия меди со смолой (препрегом) увеличивается благодаря действию (рис. 15):

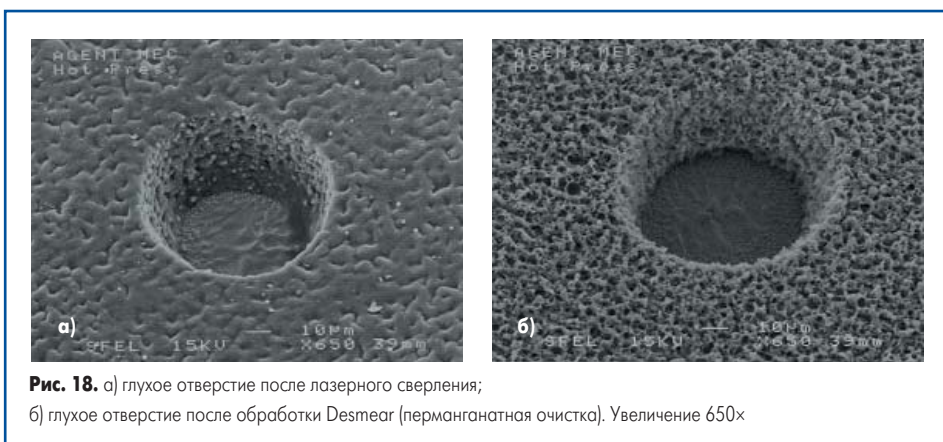
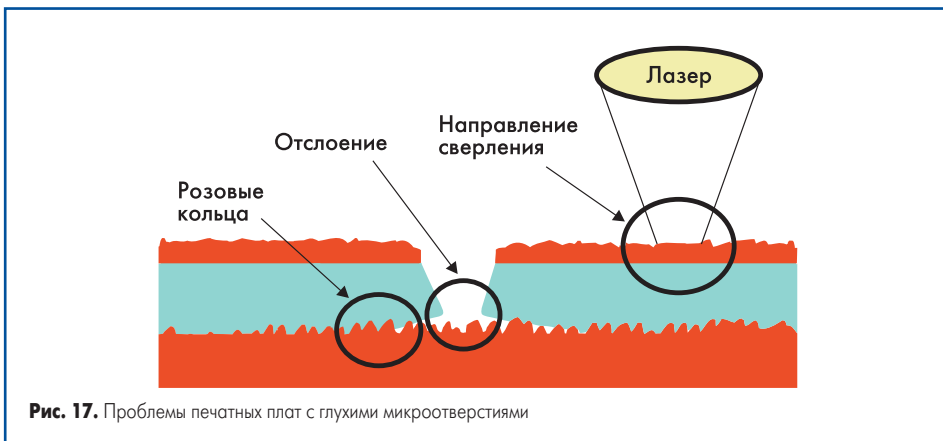
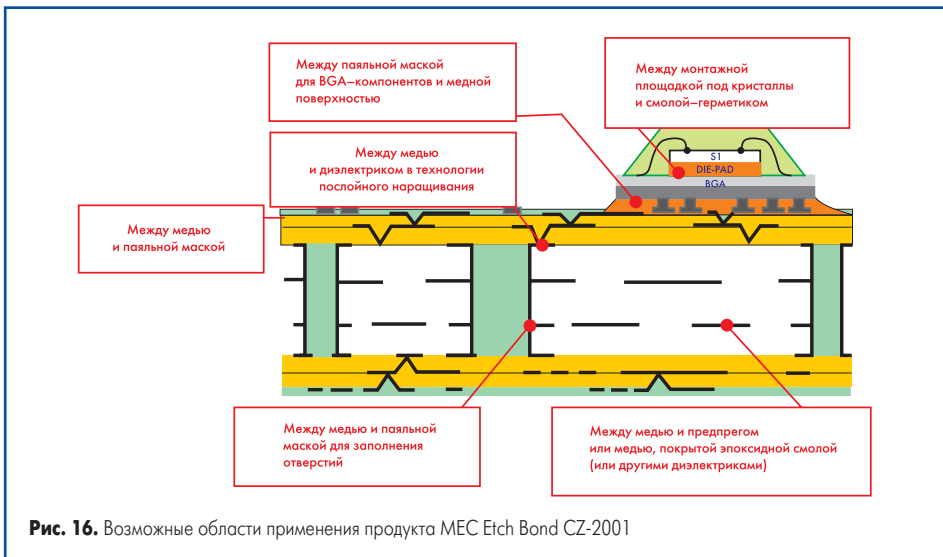
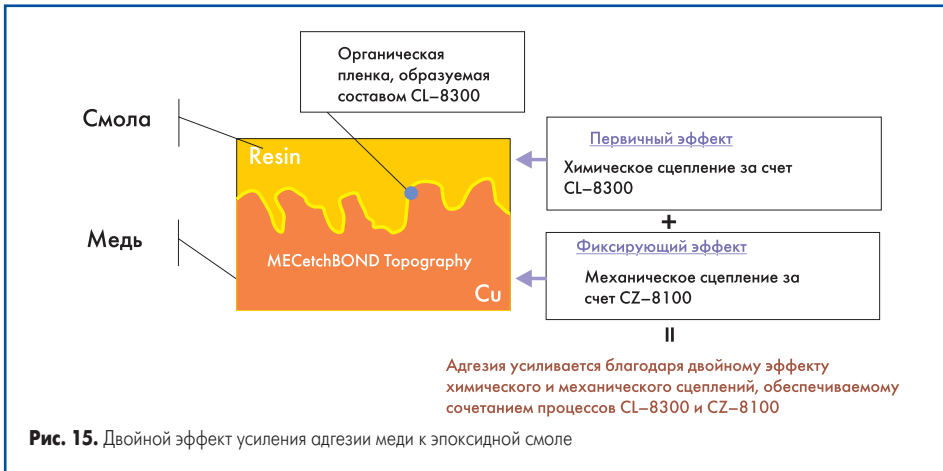
1. механического сцепления за счет микрорельефа на поверхности меди;
2. химического сцепления за счет образования химических связей между органическим слоем CL-8300 и смолой препрега.

Сочетание процессов MEC Etch Bond CZ-8100 с процессом CL-8300 широко используется в качестве альтернативы техноло-

Таблица. Отличие процессов CZ-2001 и CZ-8100

	CZ-2001	CZ-8100
Глубина микроотравления, мкм	0,5-1,5	1,0-3,0
Емкость по меди, г/л	30	30
Время контакта, с	60-90	60-90
Температура, °С	25	35
Давление распыления, бар	2	2
Постобработка в HCl	Да	Да





гии черного оксидирования меди на слоях МПП и дает высочайшие результаты по силе адгезии. Возможна организация процесса обработки в CL-8300, как обычным погружным способом, так и на горизонтальных конвейерных линиях струйной обработки.

Области применения процесса MEC Etch Bond практически не ограничены. За счет необычайно точного и равномерного микро-травления возможна обработка тончайших проводников, что особенно важно для плат с высокой плотностью проводящего рисунка, а также плат с глухими отверстиями и плат, изготавливаемых по технологии послойного наращивания. На рис. 16 представлены возможные области применения технологии MEC Etch Bond CZ-2001, а на рисунках 17; 18а,б; 1а,б — возможные проблемы, возникающие при обработке глухих отверстий, если не используются дополнительные способы усиления адгезии.

Контроль адгезии диэлектриков к медной поверхности

Наиболее простым способом контроля качества адгезии диалектических покрытий является тест-метод на отслоение липкой ленты от покрытия с нанесенной сеткой царапин, описанный в IPC-TM-650 (п. 2.4.28.1) и рекомендуемый стандартом на паяльную маску как метод контроля адгезии маски на печатных платах. Чем больше частиц маски остается на липкой ленте, тем хуже сцепление. Метод широко применяется, несмотря на возможность влияния множества внешних факторов на результаты теста.

Существует также специальное оборудование для измерения винтового усилия на отрыв, например механический тестер Romulus III-A. На рис. 206 представлены результаты измерений усилия на отрыв для различных способов подготовки поверхности.

В то время как описанные выше тесты являются дополнительными операциями, контролирующими качество сцепления диэлектриков, печатные платы в процессе изготовления подвергаются практическому тестированию на адгезию, такому, как воздействие высоких температур или агрессивных химических растворов. Например, травильные фоторезисты подвергаются действию растворов травления меди с пробельных мест или электролитов при осаждении меди или металлогерметиков. Паяльные маски испытывают самые тяжелые стрессы при обработке в установках горячего лужения или в ваннах химического никелирования, иммерсионного золочения или лужения. Комбинация воздействия высоких температур (до 90 °C) и агрессивности химических растворов вызывает высокое тепловое и химически агрессивное воздействие на границу раздела диэлектрика и поверхности меди (разрушающейся под воздействием химикатов). Наличие отслоений и вспучивания паяльной маски вокруг отверстий или от поверхности меди говорит о недостаточной адгезии.

Закключение

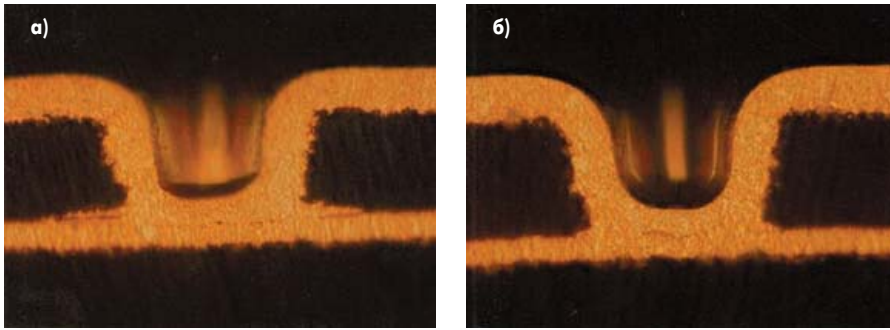


Рис. 19. а) результат дефекта «розовое кольцо» после металлизации глухого отверстия, б) без дефекта. Увеличение 650х

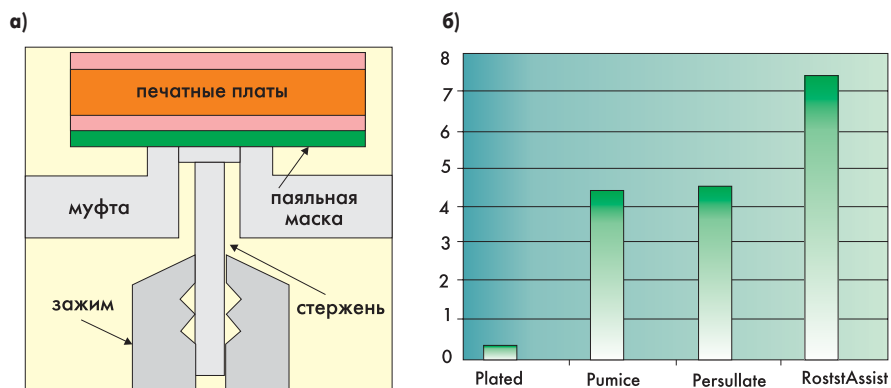


Рис. 20. Принципиальная схема работы тестера Romulus III-A

а) и результаты измерения усилия на отрыв паяльной маски. б) слева направо: гальваническая необработанная медь, пемза, персульфат, модифицированный травитель типа H_2O_2/H_2SO_4

Повышение требований к конструкции и технологии изготовления печатных плат, которые должны выполнять изготовители печатных плат, безусловно, требует особенно прочной адгезии между диэлектрическими материалами и поверхностью меди. Обычные способы механической и химической подготовки не всегда способны обеспечить требуемые свойства и качество. Зачастую брак, связанный с недостаточной адгезией диэлектриков, выявляется на конечных операциях изготовления ПП, приводя к большим экономическим потерям. Если сравнить стоимость бракованного изделия со стоимостью расходов на гарантированную качественную подготовку поверхности, то результат будет однозначным. Стабильность качества всегда дешевле. Кроме того, используя новые модифицированные технологии микротравления, изготовитель печатных плат всегда уверенно и без опасений будет шагать в ногу со временем вместе с бесконечной миниатюризацией изделий и увеличением плотности проводящего рисунка.

Используемая литература:

1. Техническая информация компании Alfachimici.
2. Техническая информация компании MEC.
3. Uwe Hauf, Harry Fuerhaupter, Hugh Roberts — Process for Improved Photoresist Adhesion // CircuiTree, 2001.