



# Подготовка поверхностей в производстве печатных плат

**Достаточно часто у технологов возникают проблемы с получением качественного покрытия химической медью в отверстиях печатных плат и высокой адгезии между слоем фольги и химической медью. Наиболее типичные виды брака на этом этапе: непокрытия в отверстиях, отслаивание столба металлизации, отслаивание химической меди от фольги. Чтобы избежать этих проблем, необходимо особое внимание уделять стадиям предварительной подготовки диэлектрика и фольги.**

Марина Капица

marina\_kapitsa@rambler.ru

## Подготовка поверхности диэлектрика

Подготовка поверхности диэлектрика к химической металлизации является важнейшим этапом в производстве печатных плат. Степень предварительной подготовки поверхности диэлектрика влияет на адгезионные характеристики наносимого металлического покрытия к диэлектрической основе, поэтому перед самой стадией металлизации проводят ряд последовательных операций: механическую обработку, обезжиривание, очистку, травление-окисление. Эта классическая схема подготовительных операций может изменяться и включать и другие специальные стадии, необходимость которых определяется конкретным производством. В результате поверхность диэлектрика модифицируется путем изменения морфологии структуры и химической природы. Все технологические операции проводят таким образом, чтобы обеспечить максимальное и равномерное по всей поверхности изделия значение адгезии.

Адгезия покрытия к диэлектрику может оцениваться силой, разрушающей связь между металлом и диэлектриком. На величину этой силы могут влиять следующие факторы: прочность самого диэлектрика, наличие благоприятных функциональных групп на поверхности, присутствие различных

промоторов адгезии (неорганических соединений хрома, низкомолекулярных органических соединений), а также природа и условия осаждения металлического покрытия.

Сила сцепления покрытия с диэлектриком может быть измерена методом отрыва  $F_H$  (адгезия при отслаивании под углом  $90^\circ$ ), либо методом отслаивания  $F_\tau$  [1].

Экспериментально установлено, что прочность сцепления покрытия с подложкой зависит от толщины металлического покрытия, а сила отрыва выражается формулой:

$$F_\tau = k \times h^{3/4},$$

где  $k$  — коэффициент пропорциональности;  $h$  — толщина покрытия.

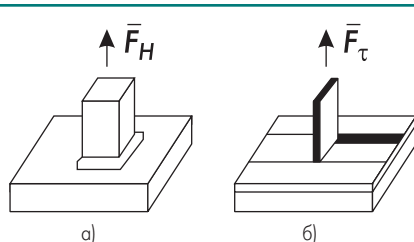
Для сравнения прочности сцепления, определенной методом отрыва ( $F_H$ ) и методом отслаивания ( $F_\tau$ ), Собестром и Ринделем предложена простая формула [1]:

$$F_H = k \times F_\tau \times h^{3/4},$$

где  $k$  — коэффициент пересчета, лежащий в пределах  $8-20 \text{ м}^{-1}$ .

Экспериментально определенное значение силы сцепления медного покрытия с АБС-сополимером составляет  $15 \pm 3 \text{ МПа}$  [2].

Механическая обработка или механическое шерохование, обдувание струей воздуха или воды с абразивом значительно увеличивает адгезию. Например, в производстве многослойных печатных плат (МПП) с числом слоев до 8–10 и с отверстиями диаметром 0,6 и 0,8 мм используется двукратная гидроабразивная обработка после сверления отверстий для удаления стружки и пылевидных частиц, а также и после травления для удаления травильного шлама из отверстий. Используемая под давлением 0,4–0,5 МПа абразивно-водная пульпа содержит электрокорунд М40 и воду (1:4).



**Рис. 1.** Измерение прочности сцепления фольги с диэлектриком:  
а) методом отрыва; б) методом отслаивания.

Химическая модификация поверхности диэлектриков, основанная на облучении ультрафиолетовыми лучами, также повышает адгезионные характеристики.

Для обезжиривания диэлектриков могут применяться как органические растворители, так и щелочные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ). При этом подбирают такие растворители, которые не растворяют пластмассы и не вызывают слишком сильного их набухания и растрескивания. Обычно используют фреоны, ацетон, метиловый и этиловый спирты, трихлорэтилен, петролейный эфир, бензин или керосин.

Цель травления диэлектрика — сделать поверхность микропористой и хорошо смачиваемой водными растворами, то есть провести лиофилизацию поверхности. Наиболее эффективными способами придания поверхности диэлектрика гидрофильных свойств считаются: травление в органических растворителях и обработка в растворе окислителей. В результате травления изменяются структура и физико-химические свойства диэлектрика: увеличивается концентрация полярных групп вида  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $=\text{SO}_2$  и др. до  $10^{20}$ – $10^{24}$  м<sup>-2</sup>, появляются микроуглубления и микропоры диаметром до нескольких микрометров [2].

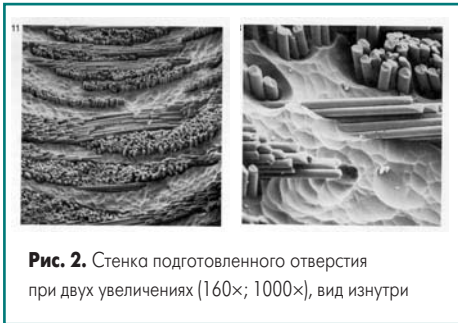


Рис. 2. Стенка подготовленного отверстия при двух увеличениях (160х; 1000х), вид изнутри

НПО «Исток» с целью увеличения адгезии покрытия к основе предлагает травление поверхности диэлектрика потоком газообразной смеси, содержащей триоксид серы 7–20% (от объема); диоксид серы 3–5%; кислород 75–90%. Данный способ исключает операции травления в смеси оксида хрома (VI) и серной кислоты при достижении такого же уровня адгезии путем создания микрошероховатой поверхности ( $R_a = 0,3$ – $0,25$  мкм) и образования функциональных групп на поверхности диэлектрика. Величина адгезии, определенная по методу отрыва, составляет 210–240 кг/см<sup>2</sup>.

Для травления отверстий в МПП все более широкое распространение получает новый способ обработки — плазмо-химическое травление. Плазма — особое состояние вещества, при котором атомы полностью или в значительной степени лишаются электронной оболочки. Отрыв электронов осуществляется в сильном высокочастотном электромагнитном поле. Вначале камера, куда помещаются платы, вакуумируется до  $10^{-3}$  мм ртутного столба, а затем заполняется смесью 70% кислорода и 30% фреона (перфторэтилена  $\text{C}_2\text{F}_4$ ). Затем сильным высокочастотным полем «воспламеняется»

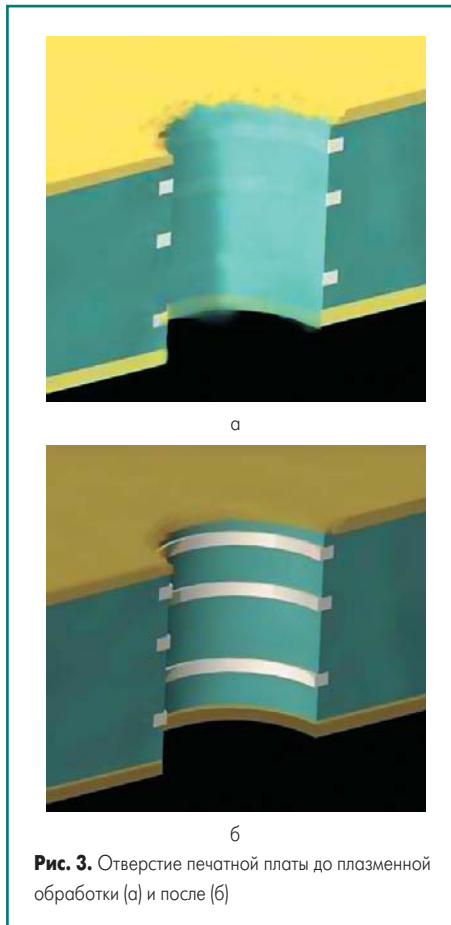
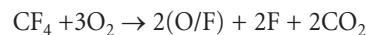
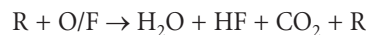


Рис. 3. Отверстие печатной платы до плазменной обработки (а) и после (б)

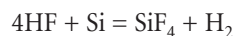
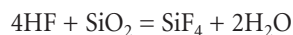
плазма, и образуются свободные радикалы кислорода и фтора:



Будучи чрезвычайно реакционноспособными, свободные радикалы разрушают полимерные цепи и стекло с образованием таких веществ как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{H}_2$ :



В свою очередь, HF растворяет стекло ( $\text{SiO}_2$ ) и кремний по уравнениям:



Органические материалы в виде смоляного наволакивания под воздействием плазмы испаряются, очищая стенки отверстий. Обработка длится 35–45 минут.

Данный способ является «сухим», отпадает проблема обезвреживания сточных вод и выполнения анализов травильных растворов, происходит полное удаление смолы, стекла и клея. Однако требуются большие капитальные затраты на оборудование и последующее удаление образующейся золы в отверстиях водой под большим напором, а также необходимо предотвращать выброс в атмосферу фреона и образующихся фтористых соединений для защиты озонового слоя. Для выполнения плазмо-химического травления завод «Электронмаш» выпускает установку УПХО-11; используются также им-

Таблица 1. Растворы травления диэлектриков

Материал диэлектрика	Состав раствора и режим травления	Механизм травления
Эпоксидные смолы, сополимеры стирола, полиимиды	Перманганатное травление: $\text{KMnO}_4$ – 40–50 г/л $\text{KOH}$ – 35–45 г/л $t$ – 70 °С $\tau$ – 15–25 мин	$\text{KMnO}_4$ окисляет органические вещества до $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ , восстанавливаясь до $\text{MnO}_2$ и образуя шлам
Эпоксидные смолы, сополимеры стирола	Травление в хромовой кислоте: $\text{CrO}_3$ – 650–800 г/л $\text{H}_2\text{SO}_4$ – 600–800 г/л $t$ – 65–70 °С $\tau$ – 3–5 мин	$\text{Cr(VI)}$ окисляет органические вещества до $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ , восстанавливается до $\text{Cr}^{3+}$ , который легко удаляется с поверхности
Эпоксидные смолы, сополимеры стирола	Травление в серной кислоте: $\text{H}_2\text{SO}_4$ – 90–98% $t$ – 35–40 °С $\tau$ – 0,5–0,7 мин	$\text{H}_2\text{SO}_4$ взаимодействует с эпокси-группами и группами $\text{OH}$ , образуя растворимые сульфосоединения
Полиимиды	Плазмохимическое травление в высокочастотном поле $\text{O}_2$ – 70% $\text{C}_2\text{F}_4$ – 30% $r=10^{-3}$ мм рт. ст. $\tau$ – 35–45 мин	Свободные радикалы $\text{O}$ и $\text{F}$ разрушают полимерные цепи и стекло с образованием газообразных веществ $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{SiF}_4$ , $\text{H}_2$ .

портные установки, например, установка фирмы Technik (Англия).

В таблице 1 рассмотрены различные растворы, режимы и механизмы травления.

Самым экономичным и распространенным, не требующим сложного оборудования способом является травление в серной кислоте. Наименее агрессивным является перманганатное травление, при котором обезвреживание стоков не вызывает сложности по сравнению с травлением в хромовой кислоте.

При проведении травления большое значение имеют режимы процесса. Так, повышение температуры увеличивает скорость травления, но при достаточно высоких температурах наблюдается перетравливание, то есть ухудшение поверхностной структуры диэлектриков. Скорость травления оценивается по уменьшению массы травимого полимера, по газовыделению, росту шероховатости поверхности.

В процессе травления полимеров происходят существенные изменения в составе травящих растворов. С целью увеличения эффективности методов травления предложены различные способы регенерации отработанных растворов.

Так, отработанный хромовый раствор травления при концентрации  $\text{Cr}^{3+}$  около 20 г/л подвергается электрохимической регенерации, которая может быть осуществлена следующим образом. В ванну заवेशиваются свинцовые аноды и катоды при соотношении площадей примерно 30:1. Электролиз ведут от источника тока с напряжением 18 В при катодной плотности тока 64 А/дм<sup>2</sup> и анодной 2,2 А/дм<sup>2</sup> и при температуре 60–65 °С. В процессе электролиза происходит окисление  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Регенерацию постоянным током завершают после того, как содержание  $\text{Cr}^{3+}$  снизится до 3–5 г/л. Удобно вести процесс в двух ваннах, каждая из которых поочередно используется для травления или для регенерации.



Таблица 2. Линия перманганатной очистки

№	Операция	Материалы	Концентрация, г/л	Температура, °С	Время, мин	Примечания
1	Кондиционирование	Метилэтилкетон (возможна замена на ацетон) NaOH Питьевая вода	250 мл/л 18–20 До 1 л	18–25	5–10	При исп. ацетона 15–20 мин
2	Промывка	Питьевая вода		50–60	5–6	Кратность обмена 2 объема в час
3	Очистка	KMnO <sub>4</sub> KOH Питьевая вода	40–50 35–45 До 1 л	70±2	15–25	
4	Восстановление	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Питьевая вода	35 15–20 мл/л До 1 л	18–25	7–10	
5	Промывка	Питьевая вода		50–60	5–6	Кратность обмена 2 объема в час

Необходимо учитывать, как способ травления в дальнейшем будет влиять на адсорбцию палладиевого катализатора.

После плазменной очистки стенки отверстий могут оказаться покрытыми тонким слоем пыли, что приводит к недостаточной адсорбции катализатора.

При хромовокислом травлении шестивалентный хром действует как яд на коллоидный палладиевый катализатор, что может привести к отсутствию активирования поверхности.

При сернокислом травлении диэлектрика обнажается стекловолокно, кроме того, эпоксидная смола загрязняется анионными сульфированными остатками, которые уменьшают каталитическую адсорбцию при применении активатора, имеющего отрицательный электрокинетический потенциал. Эпоксидная смола в отверстиях становится гладкой, что не способствует хорошей адгезии при химическом осаждении.

Лучше всего эти недостатки преодолеваются при использовании нагретого щелочного перманганатного раствора травления диэлектрика.

При выборе способа обработки полимерного материала следует учитывать, что подготовленная к операциям активации и металлизации поверхность не должна содержать рыхлых непрочных слоев, побочных трудноудаляемых твердых или газообразных продуктов, окислителей. Поэтому после операции травления следуют операции нейтрализации и промывки. Кроме того, скорость диффузии травителей не должна превышать скорости травления, иначе будет происходить набухание полимера. Наиболее благоприятен для травления вариант, в котором химическая реакция протекает исключительно на поверхности пластмассы, не разрушая приповерхностные слои. В качестве примера последовательности операций на линии химического травления диэлектрика можно привести линию перманганатной очистки. Для ее осуществления применяется модульная установка струйного типа.

Этот способ наиболее распространен в производстве за рубежом. При этом за последнее десятилетие там произошла неоднократная смена поколений технологий и оборудования, но перманганатная очистка сохранилась. Ее предлагают практически все

фирмы, поставляющие оборудование струйной промывки. Особенность такого оборудования состоит в необходимости использования некорродирующих нагревостойких материалов.

Для оценки качества травленной поверхности чаще всего пользуются несколькими показателями: микрошероховатостью, которую оценивают с помощью микроскопов или при помощи профилометра-профилографа, а также смачиваемостью и окрашиваемостью поверхности, определенными методом ИК-спектроскопии в сочетании с методом измерения краевого угла смачивания.

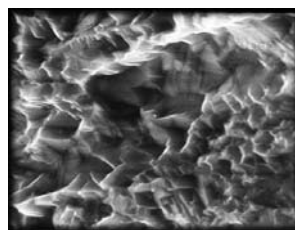
Для последующей металлизации пластмасс наиболее подходящими являются чистотравленные поверхности диэлектрика со значительной микрошероховатостью (среднеарифметическое отклонение микронеровностей от средней линии  $R_a \sim 1$  мкм) [2].

### Подготовка поверхности фольги

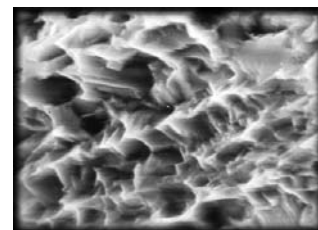
Обработка поверхности фольгированного диэлектрика перед химическим осаждением металлических покрытий включает ее очистку (обезжиривание) и подтравливание для

Таблица 3. Растворы подтравливания медной фольги

Состав раствора и режим подтравливания	Механизм подтравливания
Персульфатный раствор: (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (или K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) – 90–120 г/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 10–20 г/л t – 20–30 °С; τ – 1–1,5 мин	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> +Cu=CuSO <sub>4</sub> +(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +CuO=CuSO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> +H <sub>2</sub> O=2NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> +1/2O <sub>2</sub> – (нежелательный процесс гидролиза)
Пероксидный раствор: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1,11 г/см <sup>3</sup> ) – 80–100 мл/л H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1,84 г/см <sup>3</sup> ) – 50–100 мл/л t – 15–18 °С; τ – до 2 мин	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +Cu=CuO+H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +CuO=CuSO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O Желательно введение стабилизаторов ввиду возможного разложения перекиси



а



б

Рис. 4. Поверхность фольги после подтравливания:

а) в растворе персульфата аммония; б) в пероксидном растворе. Увеличение 5000 раз.

снятия поверхностной оксидной пленки и создания морфологии поверхности, обеспечивающей большую площадь контакта осаждаемого металла с подложкой. Она осуществляется непосредственно на линии химического меднения.

Подготовка к осаждению металлических покрытий на фольгированный диэлектрик начинается с его механической обработки. С поверхности фольги необходимо удалить заусенцы, образовавшиеся при сверлении отверстий, риски, мелкие царапины, забоины, что может осуществляться различными способами: абразивными кругами, металлическими и неметаллическими щетками, пемзой, абразивной суспензией. Для тонкомерной фольги использование механических методов подготовки недопустимо, такая фольга готовится только химическими методами.

Химическое обезжиривание осуществляется в растворе, содержащем тринатрийфосфат 30–35 г/л; соду кальцинированную 30–35 г/л; препарат ОС-20 или другое ПАВ. Желательно введение в раствор пеногасителя для установок струйной обработки. Температура раствора должна быть 40–60 °С, продолжительность обработки — 2–5 мин.

Обработка в антистатике производится с целью удаления остатков статического электричества, образовавшегося на диэлектрике при сверлении отверстий. Наличие электростатических зарядов затрудняет смывку мельчайших пылинок, прилипших к стенкам отверстий и вызывающих ряд дефектов при химическом меднении. Антистатическая обработка выполняется в растворе, содержащем стеарокс 6–7–9 1–3 г/л [3]. Эта операция может быть совмещена с обезжириванием путем введения в состав для данного процесса стеарокса.

Подтравливание медной фольги производится с целью удаления с поверхности оксидных пленок, препятствующих прочному

Таблица 4. Стадии подготовки поверхности печатной платы на линии химического меднения

№	Операция	Материалы	Концентрация, г/л	Температура, °С	Время, мин	Примечания
1	Обезжиривание	Моноэтаноламин ТУ6-09-2447-91 Триэтаноламин ТУ6-09-2448-91	20-30	50-70	2-4	МЭА:ТЭА=2:1 ультразвуковая очистка
2	Горячая промывка	Водопроводная вода		30-50	2-5	
3	Обработка в антистатике	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ГОСТ4204-77 ОС-20 ГОСТ10730-2	25-40 25-30	25-40	3-5	
4	Горячая промывка	Водопроводная вода		30-50	2-5	
5	Подтравливание	Аммоний надсернистый H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	90-120 10-20	18-25	0,3-1,5	Перемешивание сжатым воздухом
6	Каскадная промывка	Водопроводная вода			1-5	Перемешивание сжатым воздухом
7	Декапирование	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ГОСТ4204-77	50-100	15-30	0,3-0,5	
8	Каскадная промывка	Водопроводная вода			1-5	Перемешивание сжатым воздухом

сцеплению химически осаждаемой меди с фольгой, и придания поверхности специального микрорельефа. Для решения данных задач используются персульфатный кислый и пероксидный сульфатный растворы, составы которых приведены в таблице 3. Применение пероксидного раствора обеспечивает лучшее сцепление последующего слоя химически осаждаемой меди, чем обработка в персульфатном растворе.

При использовании персульфатного раствора подтравливания необходимо вводить операцию декапирования для снятия оксидных медных пленок, образующихся при хи-

мическом взаимодействии раствора с медной поверхностью.

Это традиционная схема подготовки поверхности фольги.

Эффективнее использовать очистку кондиционером на основе аминоспиртов, работающим в паре с кислым обезжиривателем, содержащим ПАВ. Эта система очистки обеспечивает высокую степень адсорбции и равномерность распределения палладиевых центров при последующей операции активации. Из трех составляющих (стекло, эпоксидная смола, медь) труднее всего металлизуется стекло. Вследствие скопления боль-

шого отрицательного заряда на поверхности, стеклоткань не притягивает одноименно заряженные частицы катализатора. Кондиционер осуществляет нейтрализацию заряда на поверхности стеклянных волокон, увеличивая адсорбцию. Тогда подготовка поверхности фольги на линии химического меднения осуществляется по схеме, представленной в таблице 4.

Итак, в данной статье мы рассмотрели операции предварительной подготовки поверхности диэлектрика и фольги до стадии активирования. Главным критерием выбора способа обработки диэлектрика является его качественная подготовка к дальнейшему процессу активирования и химического меднения. Критерием выбора последовательности операций для подготовки фольги является чистота поверхности и обеспечение необходимой степени шероховатости.

#### Литература

1. Медведев А. М. Надежность и контроль качества печатного монтажа. М.: Радио и связь. 1986.
2. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация диэлектриков. Л.: Химия. 1985.
3. Ильин В. А. Химические и электрохимические процессы в производстве печатных плат. Москва. 1994.