



# Активация поверхности диэлектрика

**Комбинированный позитивный метод производства печатных плат применяется с целью получения сплошного слоя химической меди в отверстиях с высокой адгезией к диэлектрику. Для выполнения этой задачи необходимо — обеспечить качественную подготовку поверхности диэлектрика, во-первых, ее способы были рассмотрены в предыдущем номере. Во-вторых, для инициирования процесса металлизации, в том числе химического меднения, покрываемая поверхность диэлектрика или металла должна быть каталитически активной. Операция, в результате которой на обрабатываемой поверхности создаются каталитически активные центры в виде металлических частиц (например, палладия), называется активацией.**

Марина Капица

marina\_kapitsa@rambler.ru

## Способы активации

Высокая каталитическая активность металлируемой поверхности обеспечивает осаждение компактных, прочных и равномерных пленок металла.

Существует несколько способов активации. Из физических методов можно отметить изготовление специальных видов пластмасс, содержащих в себе активатор, например палладий, или такие вещества, которые способны превращаться в катализаторы при дополнительной обработке — акселерации, например  $\text{CuO}$  в  $\text{Cu}$ . Слой активатора на поверхность диэлектрика можно наносить напылением или испарением, а акселерацию — превращение активатора в катализатор — в этих случаях обычно проводят путем облучения ультрафиолетом или нагревания.

Более универсальны химические методы активации, которые применяются для любых поверхностей. Ранее широко использовался классический способ активации: поверхность сначала сенсибилизируют раствором солей олова (II), затем активируют раствором соли каталитически активного металла.

Метод прямой активации подразумевает обработку поверхности непосредственно растворами активирования сразу после травления. Растворы прямого активирования делят на два вида: ионные и коллоидные. Первые представляют собой кислые или щелочные растворы солей каталитически активных металлов ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$ ), а также растворы травления/активирования, когда во время травления на поверхность пластмассы осаждается активатор. Коллоидные растворы — это довольно сложные системы из комплексных соединений, обычно палладия и олова (II), и коллоидных частиц. Прямое активирование из ионных растворов используется только для хорошо протравленных поверхностей. Чаще всего активацию проводят в растворе хлорида палладия (0,5–2 г/л) в соляной кислоте с различными буферными добавками (ацета-

ты, бораты, фосфаты) в течение 3–10 мин при температуре 40–60 °С. После этого следуют промывка и акселерация. Для упрощения технологического процесса предложено сочетать прямое активирование с травлением в хромовокислом растворе следующего состава:  $\text{CrO}_3$  — 350 г/л;  $\text{PdCl}_2$  — 0,5 г/л;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 30% [1].

Количественной мерой активности поверхности может служить эффективность активации, выражаемая обратной величиной периода индукции реакции химической металлизации. Период индукции оценивается визуально по образованию заметного слоя металла и выделению пузырьков водорода. Иногда для оценки качества активации поверхности пользуются значением доли поверхности, которая покрывается металлом. Такая оценка характеризует равномерность активации.

Установлено, что металлические пленки хорошего качества получаются при равномерном распределении каталитически активных частиц на однородной поверхности подложки. Частицы катализатора размером 3–20 нм должны распределяться в один слой, создавая концентрацию 400  $\mu\text{m}^{-2}$  [2]. Выполнение всех требований достигается именно при палладиевой активации, что объясняется легкостью восстановления ионов палладия, способностью его соединений сорбироваться на подложках и склонностью к формированию мелких, устойчивых и каталитически активных частиц.

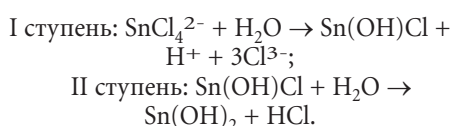
## Классическая активация

Классический способ активации диэлектрика предусматривает обработку поверхности в растворе соли олова (II) с последующим гидролизом на поверхности диэлектрика (сенсибилизация), а затем обработку в растворе соли благородного металла (обычно палладия).

Цель сенсибилизации — создание на поверхности диэлектрика пленки из ионов двухвалентного

олова, которые являются впоследствии восстановителями для ионов палладия. В качестве сенсбилизирующих растворов упоминаются также соединения германия (II), железа (II), титана (III), галогениды кремния, соли свинца, некоторые красители [1].

Согласно теории Маккиа, выдвинутой в начале XX века, присоединение олова (II) к поверхности происходит не в растворе сенсбилизирующего, а лишь при последующем промывании поверхности в результате реакции гидролиза солей олова или его комплексных анионов. Схематично данный процесс можно представить следующим образом:



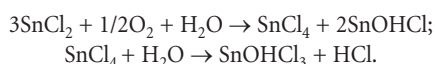
Малорастворимые продукты олова —  $\text{Sn(OH)}_{1,5}\text{Cl}_{0,5}$ ,  $\text{Sn(OH)}_2$  и другие, более сложные соединения — оседают на поверхность, образуя слой толщиной от долей до нескольких сот нанометров, состоящий из агрегатов размерами 10–25 нм. Согласно теории количество осевшего на поверхность олова (II) не должно зависеть от продолжительности пребывания в растворе, если в нем отсутствует гидролиз соли, но сильно зависит от условий промывания и соотношения концентраций кислоты и олова (II).

Увеличение кислотности раствора и уменьшение концентрации  $\text{Sn(II)}$  снижает количество продуктов гидролиза на поверхности.

На количество, состав и структуру осевших продуктов гидролиза солей  $\text{Sn(II)}$  влияют структура самой поверхности, ее шероховатость и форма, а также гидродинамические характеристики струи промывающей воды.

Промывание поверхности после сенсбилизации горячей водой, раствором соды или аммиака значительно увеличивает количество оставшихся на поверхности продуктов, поскольку в этих условиях гидролиз протекает быстрее и полнее. Для получения при сенсбилизации более равномерных слоев, состоящих из мелких частиц продуктов гидролиза, предложено промывать ее водой, имеющей  $\text{pH}=9$ .

Накопление в растворе сенсбилизирующего ионов олова (IV) при длительном хранении раствора оказывает благоприятный эффект, так как ионы олова (IV) гидролизуются быстрее и способствуют коагуляции гидрозолей  $\text{Sn(II)}$ , а осевшие на поверхности продукты гидролиза  $\text{Sn(IV)}$  действуют как ионообменники, связывая ионы благородных металлов при активации. Образование и гидролиз солей олова (IV) можно представить следующими реакциями:



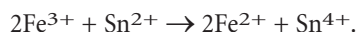
Эффективность сенсбилизации можно оценить по уменьшению угла смачивания водой сенсбилизированной поверхности.

Обычно угол смачивания снижается со 100 до 15°.

Количество оставшегося на поверхности  $\text{Sn(II)}$  влияет на успешное протекание процессов активирования и металлизации. Для каждого вида металлируемого металла и с учетом типа раствора активирования и состава раствора химической металлизации следует установить оптимальное количество  $\text{Sn(II)}$ , которое должно оставаться на поверхности после сенсбилизации. Обычно это выполняется опытным путем, на практике подбираются раствор и концентрация его компонентов.

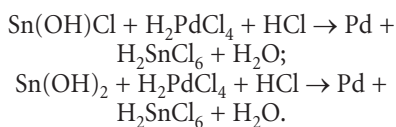
Для сенсбилизации печатных плат используют следующий раствор:  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — 10–100 г/л (оптимальное значение 40–50 г/л);  $\text{HCl}$  конц. — 10–50 мл/л (оптимальное значение 40–50 мл/л). В раствор для улучшения смачиваемости можно вводить алкилтиомочевину в количестве 0,5–1,0 г/л или лаурилсульфат натрия в количестве 0,001–250 г/л. Продолжительность процесса достигает 2 мин, рекомендуется покачивание подвесок с платами для прохождения раствора через отверстия.

Вредной примесью в растворе сенсбилизования является ион  $\text{Fe}^{3+}$ , который снижает концентрацию  $\text{SnCl}_2$  в результате реакции:



После промывки сенсбилизированной поверхности следует ее активация растворами солей каталитически активных металлов ( $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Os}$ ,  $\text{Ir}$ ). Растворы активирования могут быть кислыми или щелочными, а металл-катализатор (чаще всего палладий) может находиться в виде простого или комплексного соединения. Раствор стандартного состава содержит:  $\text{PdCl}_2$  — 0,25–1,0 г/л;  $\text{HCl}$  (1,19 г/см<sup>3</sup>) — 2–3 г/л.

Так как в солянокислых растворах хлористый палладий находится в виде соединения  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ , то реакция активации может быть представлена в виде уравнений:

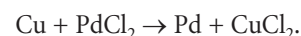


Активация обычно проводится при комнатной температуре в течение 0,5–5 мин. Для улучшения смачиваемости во время обработки раствор подвергается ультразвуковой вибрации с частотой 20–40 кГц в течение 2 мин.

Эффективность активации пропорциональна количеству палладия, оставшегося на поверхности. Необходимо, чтобы минимальное количество палладия на поверхности диэлектрика было 1,10–3 г/см<sup>2</sup> [2]. В связи с тем, что реакции восстановления палладия идут не до конца, целесообразно после активации более полно восстановить ионы благородного металла (например, обработкой в щелочном растворе гипофос-

фита) и лишь затем проводить меднение. Последний способ более рационален, так как сокращает индукционный период. Восстановление палладия завершается в ванне химического меднения, что фиксируется визуально — на покрываемой поверхности образуется черный мелкодисперсный осадок металлического палладия.

При обработке стенок отверстий МПП, которые представляют собой систему из чередующихся слоев «фольга-диэлектрик-фольга-диэлектрик», на фольге протекает реакция контактного обмена:



Эта реакция нежелательна, так как палладий, выделившийся на торцах медных контактных площадок, препятствует прочному сцеплению медной фольги со слоем химически осажденной меди; кроме того, раствор быстро истощается, и растут потери благородного металла (рис.1).

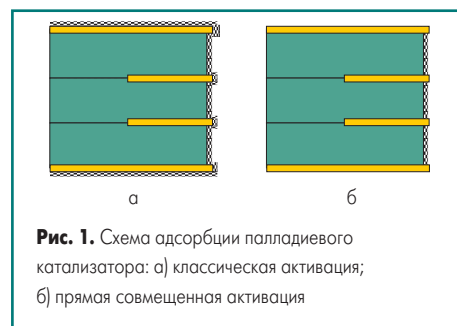


Рис. 1. Схема адсорбции палладиевого катализатора: а) классическая активация; б) прямая совмещенная активация

Использование операции электрохимического полирования удаляет палладий с поверхности медной фольги, в том числе и с торцов.

Для устранения контактного выделения палладия на медной фольге используется раствор активации на основе трилона Б следующего состава:  $\text{PdCl}_2$  — 4 г/л; трилон Б — 12 г/л;  $\text{NH}_4\text{OH}$  — 300 мл/л.

### Совмещенная активация

Широкое применение для активации поверхности печатных плат нашли так называемые коллоидные, или совмещенные, растворы. Это прямая активация металлируемой поверхности. При обработке фольгированных печатных плат в совмещенном коллоидном растворе на основе хлористых солей палладия и олова выделение палладия на медной фольге значительно замедляется.

Палладий в совмещенном растворе обычно находится в виде комплексных соединений, стабилизированных  $\text{SnCl}_2$ . При этом образуются интенсивно окрашенные темно-коричневые растворы координационных соединений анионного типа —  $\text{PdSn}_m\text{Cl}_x^{4-}$ . Со временем или при нагревании они разлагаются, образуя коллоидные растворы. Присутствие коллоидных частиц в таких растворах значительно повышает силу активации, особенно при размерах частиц около 2 нм.



Таблица 1. Совмещенные растворы активирования

Компоненты и режимы	Концентрация (г/л) в растворах			
	1	2	3	4
Палладий двуххлористый	0,2–0,5	0,4–0,5	0,8–1	0,1–0,25
Олово двуххлористое	50–60	10–14	44–45	6–15
Кислота соляная, х.ч., мл/л	45–50	50	150–180	25–30
Натрий хлористый	170–175	250		200–220
Калий хлористый			140–150	
Олово четыреххлористое	8–8,5			
Гидросульфат натрия		70		
Температура, °С	35	35	30	35

В табл. 1 приведены рекомендуемые составы совмещенных растворов активирования.

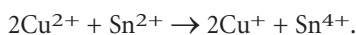
Низкоконцентрированные растворы №№ 1, 2, 4 чаще используются для фольгированных диэлектриков и позволяют сократить расход драгоценного палладия, обусловленный, в основном, механическим уносом раствора заготовками плат (1 м<sup>2</sup> поверхности заготовок с учетом обеих сторон выносит 0,15–0,2 л раствора). Для уменьшения расхода раствора активирования платы над ванной необходимо выдерживать не менее 30 с, желательно с периодическим встряхиванием, или промывать ПП в ваннах-сборниках с непроточной водой. Раствор № 3 имеет преимущество при металлизации заготовок плат из нефольгированного материала (СТЭК-1,5), на которых адсорбция происходит на значительно большей поверхности. Высокая концентрация хлоридов в растворах в виде HCl или NaCl (KCl) необходима для повышения их стабильности. Обработку заготовок плат в растворах проводят при перемешивании покачиванием. Для поддержания стабильной работы растворов активирования и предотвращения их разбавления рекомендуется проводить предварительную обработку (преактивацию) заготовок плат в растворе: NaCl — 150–170 г/л; HCl — 50–70 г/л.

Корректировка растворов активирования проводится после анализа по всем компонентам, который выполняется не менее двух раз в неделю. При снижении концентрации палладия добавляют концентрат, содержащий SnCl<sub>2</sub> и PdCl<sub>2</sub>, а при снижении содержания олова — только SnCl<sub>2</sub>. Периодический прогрев раствора способствует его стабилизации, поэтому рекомендуется его прогревать при температуре 60–90 °С в течение 20–30 мин после каждого корректирования и по мере снижения каталитической активности. Потеря каталитической активности при нормальной концентрации компонентов является следствием агрегирования частиц палладия и их коагуляции. Для повышения устойчивости коллоидного состояния частиц палладия раствор прогревают при температуре 90–100 °С в течение 10–15 мин.

При длительной эксплуатации раствора активатора происходит накопление в нем нежелательных примесей, и в первую очередь меди — за счет растворения оксидов с поверхности медной фольги соляной кислотой, содержащейся в растворе:



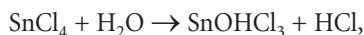
Примесь двухвалентной меди приводит к накоплению четырехвалентного олова по реакции:



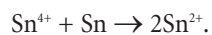
Раствор меняет цвет и практически теряет активизирующее действие при концентрации меди 1,3–1,4 г/л, адсорбционная способность активатора уменьшается [3]. При накоплении ионов меди до 2–2,5 г/л раствор уже не обеспечивает хорошего качества металлизации. Для определения в растворе ионов Cu<sup>2+</sup> разработан фотоколориметрический метод анализа, основанный на прямом определении меди по сине-голубой окраске аммиачного комплекса. Ионы олова и палладия определению не мешают, так как в аммиачной среде олово выпадает в осадок в виде гидроокиси, а палладий образует в избытке аммиака бесцветный комплекс. На ряде предприятий используется теплый раствор активирования (40–45 °С) при накоплении меди в совмещенном растворе до 4 г/л.

Медь удаляется селективным электролизом при катодной плотности тока 0,01–0,05 А/дм<sup>2</sup>, материалом катода может служить никелированная пластинка, анодом — графит, заключенный, во избежание окисления Sn<sup>2+</sup>, в диафрагму.

Четырехвалентное олово постепенно накапливается, однако накопление его в растворе до 10 г/л влияния на процесс не оказывает. При больших количествах происходит гидролиз четырехвалентного олова по схеме:



и раствор мутнеет. Для перевода Sn<sup>4+</sup> в Sn<sup>2+</sup> рекомендуется вводить в раствор гранулы или порошок чистого олова:



Правила эксплуатации ванны совмещенного активирования:

1. Для данных растворов нельзя использовать металлические емкости.
2. Для предохранения раствора от контакта с воздухом необходимо использовать крышки.
3. Для перемешивания не применяется сжатый воздух, используется механическое перемешивание.

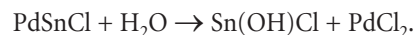
4. Для поддержания стабильной активности раствор необходимо еженедельно прогревать при 50–60 °С в течение 2–3 часов.

5. Не допускать попадания воды в раствор активации, т. е. обязательно использовать предварительную стадию преактивации.

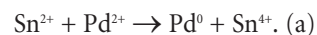
Вопрос механизма активизирующего действия совмещенных растворов до сих пор является дискуссионным. Простейшая интерпретация механизма активации следующая [3].

Первая стадия осуществляется в совмещенном растворе активирования. При этом происходит заполнение катализатором микровпадин и адсорбция его на поверхности.

Вторая стадия — гидролиз — осуществляется при промывке обработанных плат в воде. В результате промывки происходит гидролиз комплексных солей условной формулы PdSnCl с образованием труднорастворимого Sn(OH)Cl, который захватывает частицы PdCl<sub>2</sub>:



Третья стадия — обработка в растворе ускорителя, в котором происходит полное восстановление палладия и удаление солей олова. Эту операцию называют также акселерацией. В качестве растворов-ускорителей применяют щелочные (NaOH — 20–25 г/л) или кислые растворы (HCl — 50–70 г/л). При этой обработке происходит коагуляция частиц палладия и перевод гидроокисных соединений олова в растворимую форму станнита, если ускоритель щелочной, или хлорида, если ускоритель кислый. Катионы Sn<sup>2+</sup>, образующиеся в кислом растворе, сразу вступают в реакцию с имеющимися на поверхности ионами палладия:



Предложен раствор ускорителя, содержащий 120 г/л фтористокислого аммония (NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>), в котором соли четырехвалентного олова нерастворимы, и реакция (a) ускоряется.

Акселерация не только увеличивает эффективность активации, но и повышает начальную скорость осаждения металла. Кроме того, эта операция предохраняет растворы химической металлизации от разложения из-за растворения в них ионов активатора, оставшихся на активированной поверхности диэлектрика.

Продолжительность акселерации и вид акселератора следует сочетать с видом и продолжительностью активации. Существенное влияние на равномерность последующего покрытия оказывает промывание поверхности водой как после активации, так и после акселерации. Лучшие результаты получены при промывании в течение 2 мин. С целью акселерации иногда применяют и дополнительную обработку разбавленным раствором активирования, например 0,002–0,009% раствором PdCl<sub>2</sub> в соляной кислоте.

Четвертая стадия — промывка в проточной воде. На этой стадии происходит смы-

вание частиц гидроокиси Sn(IV), на поверхности остаются адсорбированные частицы металлического палладия в коллоидной форме.

Промывочные операции при активации имеют важное значение: если они недостаточны по времени, то гидролиза каталитического комплекса (первая промывка) не происходит или же не будут удалены обволакивающие частицы палладия соединения олова (вторая промывка). Увеличение продолжительности промывки приведет к смывке реагирующих компонентов, и эффект активации не будет достигнут.

Таким образом, при использовании совмещенного раствора последовательность операций при активации печатных плат следующая:

- обработка в совмещенном растворе в течение 2–10 мин;
- промывка в холодной воде в течение 1–2 мин;
- обработка в растворе-ускорителе в течение 0,5–2 мин;
- промывка в холодной воде в течение 1–2 мин.

Наиболее типичные виды брака при некачественном выполнении предварительной

подготовки поверхности диэлектрика и его активации представлены на рис. 2.

Практика работ показала, что наличие в технологической линии ванн-сборников PdCl<sub>2</sub> отрицательно сказывается на адгезионных характеристиках химического медного покрытия. Сборник приводит к появлению многих дефектов при химическом меднении. В нем накапливаются ионы Sn<sup>2+</sup> и Sn<sup>4+</sup>, создается кислая среда. Наличие такого раствора нарушает механизм химических реакций образования активных каталитических центров и приводит к усиленной адсорбции на фольгированной поверхности и на диэлектрике нерастворимых и плохо смываемых соединений олова, которые захватывают внутрь себя частички палладия и способствуют переносу их в раствор химического меднения. Все эти факторы ухудшают активацию и приводят к снижению адгезии вплоть до массового отслаивания покрытий, к образованию низкокачественного слоя химической меди с посторонними включениями, к потере стабильности раствора химического меднения.

Использование растворов активирования, содержащих 0,2–0,5 г/л хлористого палладия, дает существенную экономию по сравнению

с растворами с концентрацией PdCl<sub>2</sub> 0,8–1 г/л. Но следует отметить, что несмотря на высокую стоимость хлористого палладия, затраты его на активацию 1 м<sup>2</sup> поверхности составляют всего 0,06 г. Это рекомендуется учитывать при решении проблемы замены палладия как катализатора, обеспечивающего необходимое качество, на другие технические варианты.

В связи с тем, что палладий является драгоценным металлом, соединения его из промывных вод или пришедших в негодность растворов активирования тщательно собираются.

### Извлечение палладия из отработанных растворов [3]

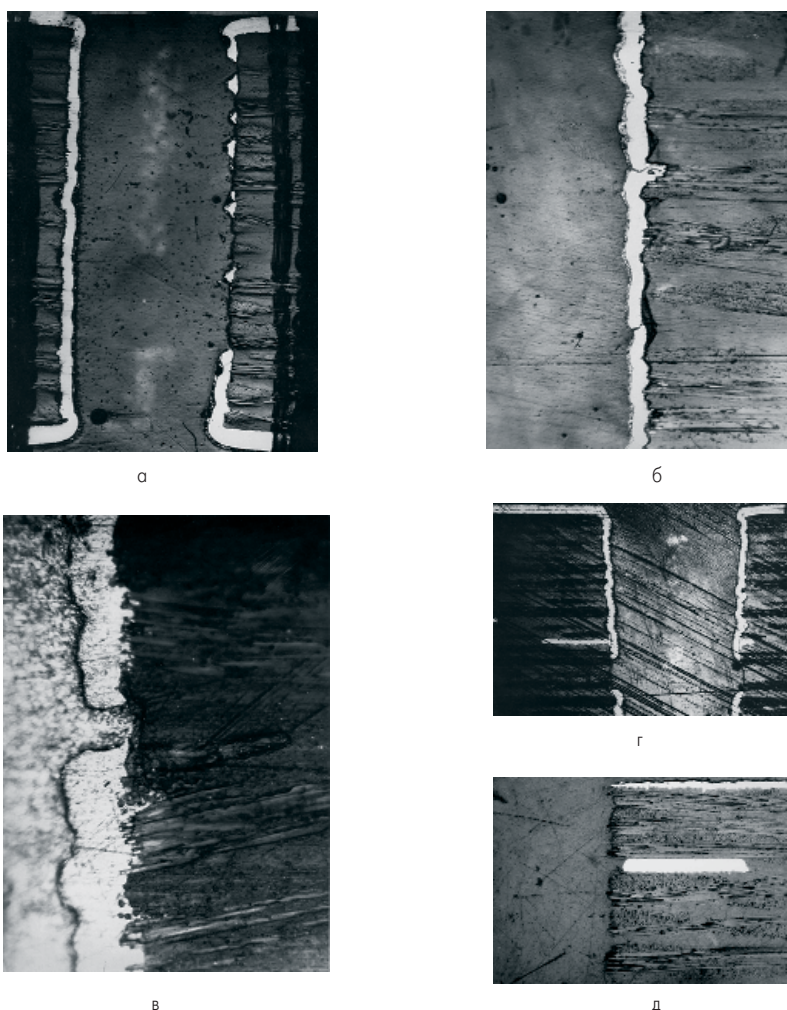
**Вариант 1.** В отработанные растворы активирования и в ванны-сборники погружают цинковые стержни или пластины, добавив соляную кислоту в количестве 140 г/л. В результате контактного обмена на поверхности цинка выделяется губчатый порошкообразный осадок металлического палладия. Осадок палладия механически удаляется и растворяется в соляной кислоте, к которой добавлена перекись водорода. Полученный раствор нагревают до разложения перекиси водорода, охлаждают и анализируют. Раствор можно использовать для корректирования ванн активирования или же после упаривания сухой остаток можно сдавать в качестве возвратимых отходов.

**Вариант 2.** К отработанному раствору добавляют раствор едкого натра (0,1–0,2 г/л) до pH=10,6 и выдерживают при перемешивании 3 часа. После фильтрации осадок промывают водой до величины pH промывной воды. Осадок сушат при температуре 150–200 °С в течение 1,5 часа. Осадок анализируют и сдают как возвратимый отход.

**Вариант 3.** Если в совмещенном растворе образовался осадок из металлического палладия, который не растворяется при нагревании, то необходимо добавить в раствор концентрированную соляную кислоту, перекись водорода и нагревать 15–20 мин до полного растворения осадка. Затем раствор охлаждают, доводят до щелочной среды (pH=12,5), добавляют формалин. При этом ионы палладия восстанавливаются до металлического состояния. Осадок отделяют фильтрованием, высушивают, анализом устанавливают отсутствие других металлов и вновь используют для приготовления совмещенного раствора.

### Литература

1. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация диэлектриков. Л.: Химия. 1985. 144 с.
2. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В. В. Свиридова. Мн.: Изд-во «Университетское». 1987. 270 с.
3. Федулова А. А., Котов Е. П., Явич Э. П. Многослойные печатные платы. М.: Сов. радио. 1990. 247 с.



**Рис. 2.** Виды брака : а) частичное отсутствие металлизации в отверстиях; б) отрыв медного столбика от стенок отверстия; в) разрыв столба металлизации; г) разрывы металлизации в отверстиях; д) «утолщение» торцов внутренних контактных площадок