

Химическая металлизация диэлектрика

В предыдущих выпусках журнала (№ 4–6'2005) автором были подробно разобраны процессы подготовки поверхности диэлектрика и влияние различных условий на качество химического осадка меди. Данная статья рассматривает составы растворов и особенности практической эксплуатации ванн химического меднения при производстве печатных плат.

Марина Капица

marina_kapitsa@rambler.ru

Растворы для тонкослойного и толстослойного меднения

С учетом назначения слоев осаждаемой меди растворы химического меднения можно разделить на составы для тонкослойного и толстослойного меднения. Тонкие (до 0,5–1,0 мкм) медные слои выполняют функцию подслоя в разнообразных процессах металлизации диэлектриков, а толстые слои (до 20–40 мкм) — функцию рисунков печатных плат или гибких кабелей в аддитивной технологии. Соответствующие растворы имеют различие в составе, режимах работы и скоростях осаждения, что существенно сказывается на свойствах получаемых из них слоев.

Тонкие и толстые медные пленки должны быть проводящими и хорошо связанными с подложкой. Кроме того, толстые пленки должны быть устойчивы к термическим воздействиям в процессе пайки и перепайки.

Составы растворов обоих типов сходны по основным компонентам, но принципиально отличаются по добавкам, регулирующим скорость осаждения и стабильность. Растворы толстослойного меднения намного стабильнее растворов тонкослойного меднения, скорость осаждения из которых не превышает десятых долей микрона в час при комнатной температуре.

Наиболее распространенными растворами тонкослойного меднения являются тартратные и трилонатные растворы, а также растворы, содержащие два лиганда. Составы стабилизированных растворов тонкослойного химического меднения приведены в таблице 1.

Растворы с тиосульфатом натрия, диэтилдитиокарбоматом натрия, фенилтиогидантоиновой кислотой и цистином рекомендуются для получения токопроводящего медного подслоя на поверхности диэлектриков любой природы, а также металлизации отверстий печатных плат, получаемых субстративным методом. Растворы химического меднения с тиосемикарбазидом применяются для получения затравочных тонких медных рисунков при фотоаддитивной металлизации диэлектриков.

Толстые (свыше 15 мкм) слои меди, используемые в качестве проводников, формирующих рисунок печатной платы или гибкого кабеля, должны быть пластичны (относительное удлинение до разрыва не менее 6%), прочны (прочность на разрыв 200–350 Н/мм²), электропроводны (удельное сопротивление (2–5)×10⁻⁸ Ом·м); должны легко плавиться, выдерживать без растрескивания, отслаивания, вздутия не менее трех циклов перепаяек. Пластичные медные пленки осаждаются только в случае, если скорость процесса ниже определенной критической скорости. Критическая скорость зависит от температуры: чем выше температура раствора, тем выше скорость. Например, для получения пленки с хорошей пластичностью из раствора состава № 10 (табл. 2) скорость осаждения при 50 °С должна быть ниже 1 мкм/ч, а при 70 °С она может возрастать до 5 мкм/ч. Положительное влияние более высоких температур на пластичность можно, по-видимому, объяснить большей подвиж-

Таблица 1. Стабилизированные растворы тонкослойного химического меднения [1]

Номер состава	Состав, моль/л	Стабилизатор, моль/л	Скорость осаждения V, мкм/ч (1 мкм/ч = 86,3 мг/дм ² /ч)
1	CuSO ₄ — 0,14–0,28; NaOH — 1,25–1,88; калия натрия тартрат — 0,6–0,7; HCHO — 0,2–0,3	диэтилдитиокарбомат натрия — 4×10 ⁻⁶ –4×10 ⁻⁵	3,0
2	CuSO ₄ — 0,04; Na ₂ CO ₃ — 0,015; калия натрия тартрат — 0,18; NiCl ₂ — 0,08; NaOH — 0,5; ЭДА — 0,8–1,0; HCHO — 0,2	Na ₂ S ₂ O ₃ — 2,5×10 ⁻⁵	0,8–1,0
3	CuSO ₄ — 0,16; трилон Б — 0,3; Na ₂ CO ₃ — 0,09; NiCl ₂ — 0,016; NaOH — 1,25; HCHO — 0,2	Роданин — 4×10 ⁻⁵	5,0–7,0
4	CuSO ₄ — 0,1; трилон Б — 0,15; NaOH — 0,5–1,0; K ₃ [Fe(CN) ₆] — 0,08; ЭДА — 1,7–10 ⁻³ ; HCHO — 0,4	диэтилдитиокарбомат натрия — 4×10 ⁻⁵ или фенилтиогидантоиновая кислота — 5×10 ⁻⁵	4,5–5,0
5	CuSO ₄ — 0,08; калия натрия тартрат — 0,44; трилон Б — 0,07; NaOH — 0,75; K ₃ [Fe(CN) ₆] — 0,16; HCHO — 0,6	цистин — 1×10 ⁻⁵	7,0–8,0
6	CuSO ₄ — 0,18; трилон Б — 0,22; натрия цитрат трехзамещенный — 0,07; NaOH — 0,75; HCHO — 0,25	тиосемикарбазид — 1,3×10 ⁻⁴	5,0–6,0
7	CuSO ₄ — 0,16; трилон Б — 0,14; натрия цитрат трехзамещенный — 0,05; NaOH — 0,3; HCHO — 0,3	тиосемикарбазид — 1,3×10 ⁻⁴	7,0–8,0

Таблица 2. Растворы толстослойного химического меднения [1]

Номер состава	Состав, моль/л	Добавки, моль/л	Условия осаждения		Скорость осаждения V, мкм/ч	Пластичность при толщине медной пленки 10–25 мкм	
			pH	t, °C		Относительное удлинение, %	Число перегибов
1	CuSO ₄ — 0,03; трилон Б — 0,2; NaOH — до требуемого pH; HCHO — 0,3	2,2'-дипиридил — 6,5×10 ⁻³ ; ПЭГ — 4×10 ⁻³	12,0–12,5	70	–	–	10–12
2	CuSO ₄ — 0,05; трилон Б — 0,06; NaOH — 0,3; HCHO — 0,1	K ₄ [Fe(CN) ₆] — (1–1,5)×10 ⁻³ ; ПЭГ — 1,6×10 ⁻²	–	50	1–2	–	5–6
3	CuSO ₄ — 0,05; трилон Б — 0,055; NaOH — 0,2; HCHO — 0,1	NaCN — 3,8×10 ⁻²	–	50	6	6	–
4	CuSO ₄ — 0,05; трилон Б — 0,055; NaOH — 0,2; HCHO — 0,1	2-МБТ — 1,2×10 ⁻¹	–	50	6	0,5	–
5	CuSO ₄ — 0,05; трилон Б — 0,055; NaOH — 0,2; HCHO — 0,1	V ₂ O ₅ — 2,5×10 ⁻²	–	50	10	2	–
6	CuSO ₄ — 0,06; трилон Б — 0,15; NaOH — до требуемого pH; HCHO — 0,05	Фосфорорганический эфир — 3,8×10 ⁻⁴ ; NaCN — 1,7×10 ⁻²	12,5	50	3	3,6	–
7	CuSO ₄ — 0,05; трилон Б — 0,07; NaOH — 0,2; HCHO — 0,1	2,2'-дипиридил — 6,5×10 ⁻³ ; K ₄ [Fe(CN) ₆] — 7×10 ⁻⁵	12,6–12,8	70	4,5	4,6	–
8	CuSO ₄ — 0,06; трилон Б — 0,12; NaOH — до требуемого pH; параформальдегид — 0,05	2,2'-дипиридил, 6,5×10 ⁻³ ; K ₂ [Ni(CN) ₄] — 5×10 ⁻⁵	12,5	70	До 12	–	20
9	CuSO ₄ — 0,03; трилон Б — 0,04; NaOH — 0,23; HCHO — 0,1	2,9-диметил-1,10-фенантролин — 4,4×10 ⁻³	–	80–90	4–6	–	12–14
10	CuSO ₄ — 0,03; трилон Б — 0,03; NaOH — 0,1; HCHO — 0,13	ПЭГ — 8×10 ⁻⁵	–	55	1,5	–	6

ностью атомов меди в процессе осаждения пленок, которая приводит к формированию кристаллов упорядоченной структуры. Величина критической скорости зависит и от конкретного состава раствора: концентрации компонентов, природы лиганда, а также стабилизирующих добавок.

В качестве лиганда в растворах толстослойного химического меднения, как и в растворах тонкослойного меднения, чаще всего используется трилон Б. Скорость процесса толстослойного и тонкослойного химического меднения из растворов с трилоном Б существенно зависит от температуры и pH раствора. Особое значение при составлении рецептур растворов толстослойного меднения имеет выбор стабилизирующих добавок, которые, с одной стороны, должны обеспечивать высокую стабильность в сочетании с приемлемой для практических целей скоростью процесса, а с другой — не оказывать отрицательного влияния на качество осаждающейся пленки. Кроме стабилизирующих добавок в растворы вводят дополнительные блескообразователи и вещества-пластификаторы, улучшающие пластичность за счет снижения количества водорода, включаемого в пленки.

Обилие рецептур растворов толстослойного химического меднения и некоторая противоречивость приводимых в литературе данных об их составах, параметрах осаждения и свойствах пленок свидетельствуют о том, что проблема поиска оптимального состава раствора до сих пор полностью не решена.

Покрyтия хорошего качества с довольно высокой для комнатной температуры скоро-

стью осаждаются из растворов, содержащих комплексную добавку, разработанную Институтом химии и химической технологии (г. Вильнюс). В состав добавки входят: диэтилдитиокарбомат (ДДКNa) — 5 г/л, железосинеродистый калий (K₄Fe(CN)₆) — 70 г/л, гидроксид аммония (NH₄OH) — 102 мл/л. В растворы химического меднения эта комплексная добавка вводится в количестве 0,5 мл/л.

Структура медного покрытия зависит от природы стабилизирующей добавки: в присутствии NaCN осаждаемая пленка меди состоит из частиц размером 2–5 мкм с четкой границей, а в присутствии V₂O₅ — из нечетко ограниченных частиц размером до 1 мкм. При использовании раствора, содержащего 2-МБТ, пленки сформированы из крупных столбчатых частиц, состоящих, в свою очередь, из кристаллитов размером менее 1 мкм. Укрупнению зерен меди в толстых медных пленках способствуют увеличение их толщины, повышение температуры раствора и концентрации в нем соли меди, а также менее гладкая поверхность подложки. Пластичность медных пленок существенно увеличивается при прогреве и возрастает с увеличением его длительности и температуры. Вероятно, это объясняется, с одной стороны, протеканием при прогреве процессов, приводящих к укрупнению кристаллов, то есть к удлинению осей скопления, а с другой — тем, что улетучиваются примеси (углерод, сера, водород и кислород).

Адгезия химически осажденных медных пленок определяется в основном природой и способом подготовки поверхности подложки (степень шероховатости, наличие функ-

циональных групп), способом активирования и в меньшей степени — составом раствора и условиями осаждения. Максимуму адгезии (1300–1900 Н/м) соответствует структурированная поверхность с относительно равномерно и достаточно густо (40 микроуглублений на 100 мкм²) расположенными катернами травления размером 1–2 мкм.

По электропроводности пленки меди, полученные из растворов толстослойного химического меднения в оптимальных режимах их работы, почти не отличаются от пленок гальванически осажденной меди. Сопротивление медных пленок зависит от их толщины, строения и состава. Удельное сопротивление тонких медных пленок, особенно полученных в присутствии серосодержащих добавок, велико. Это связано с наличием серы в пленке, обуславливающей ее столбчатое строение. С ростом толщины пленок сопротивление снижается.

Правила эксплуатации ванн химического меднения

При приготовлении растворов химического меднения в отдельных емкостях растворяют в дистиллированной воде серноокислую медь, комплексообразователь и едкий натр. Затем сливают первые два раствора и при непрерывном перемешивании приливают раствор едкого натра и раствор стабилизатора, после чего раствор в ванне доводят до рабочего уровня, выдерживают 8–10 часов, фильтруют и корректируют по величине pH добавлением NaOH или H₂SO₄. Формалин вводят за 10–20 мин до начала работы. Приготовленный раствор анализируют по всем компонентам. Анализ на содержание формалина, едкого натра и меди проводят ежедневно.

Корректирование растворов. Корректирование растворов сульфатом меди, щелочью и формалином проводят ежедневно в начале работы, а комплексообразователем — по данным экспресс-анализа, 1 раз в неделю. Стабилизатор вводят в конце рабочего дня в количестве не более 1/2 от рецептурного значения. На крупных предприятиях анализ ванны химического меднения проводят каждые 2 часа по NaOH, CuSO₄, CH₂O, трилону Б. Для предотвращения разложения раствора в период длительного хранения (более 24 часов) необходимо подкислить его до величины pH = 5–6 добавлением серной кислоты. При небольших перерывах раствор рекомендуется подкислять до pH = 12,2–12,3. Можно вводить щелочной стабилизатор NaOH 180–200 г/л; Na₂S₂O₃ 0,05–0,06 г/л.

Корректирование растворов на основе трилона Б производят по данным анализа на содержание меди, щелочи и формалина. Трилон Б добавляют по 5–7 г/л через 2–3 дня работы. Для длительного хранения трилонатные растворы следует подкислять серной кислотой до pH = 10,0–10,5. Для корректирования следует применять концентрированные растворы CuSO₄ 200–250 г/л и NaOH 400–600 г/л. При длительном использовании раствора меднения в нем накапливаются

в больших количествах сульфаты натрия и формиаты натрия, в результате чего введение очередной порции компонентов затруднено. В этом случае раствор не корректируют, а заменяют свежим.

Существуют различные способы корректировки: одноразовые (ежедневные), периодические и непрерывные.

Одноразовая корректировка возможна при невысокой интенсивности работы ванн, когда содержание основных компонентов ванны за рабочую смену не снижается ниже допустимого предела.

Периодическое корректирование проводится после обработки определенной площади изделий или через определенное число загрузок или через определенное время непрерывной работы раствора. Используются концентраты, содержащие 1–2 или 3–4 компонента в одном растворе. При этом необходим постоянный учет площади металлизированных изделий или времени работы раствора, что усложняет контроль процесса.

Непрерывный способ корректирования может осуществляться автоматической регулировкой. Разработан способ с автоматической подачей корректирующих растворов по сигналу датчика, измеряющего оптическую плотность раствора в инфракрасном свете.

При одноразовом корректировании (1 раз перед началом смены) раствор химического меднения за 6 циклов меднения истощается по отдельным компонентам на 26,6–38%.

При непрерывном корректировании за 16 циклов металлизации максимальное изменение содержания всех компонентов раствора составляет 5,7–8,4%, скорость нанесения покрытия не претерпевает существенных изменений, оставаясь на уровне 3–3,4 мкм/ч.

Правила эксплуатации ванн химического меднения:

1. Предъявляются высокие требования к чистоте используемых реактивов и воды. Реактивы должны быть чистыми или химически чистыми. Вода, на которой готовятся растворы, должна быть обессолена дистилляцией.
2. С целью обновления раствора химического меднения в отверстиях плат и упрощения удаления водорода из отверстий проводится покачивание заготовок: плавное и медленное, 15–20 качаний в минуту при длине хода 50–100 мм. При этом скорость меднения увеличивается в 3 раза.
3. Необходимо обеспечить умеренную степень загрузки ванн химического меднения (примерно 250 см²/л).
4. Следует обеспечить оптимальный режим корректировки раствора (непрерывный).
5. Для стабилизации раствора в нерабочий период в раствор вводят щелочной стабилизатор в количестве 0,01 л на 1 литр ванны. Состав: NaOH 180–200 г/л; Na₂S₂O₃ — 0,05–0,06 г/л. Можно использовать традиционное подкисление раствора.
6. Для повышения качества металлизации печатных плат ванна должна быть в форме куба с пластмассовой футеровкой. Необходимо предусмотреть дополнительную

емкость, предназначенную для очистки раствора и рабочей ванны. При необходимости ванну следует промывать разбавленной азотной кислотой HNO₃ (1:1), затем водой.

7. Учитывая высокую стоимость растворов химического меднения, рекомендуется после ванны с рабочим раствором ставить ванну улавливания. Это позволяет уменьшить содержание химикатов в проточной воде в 10 раз. Можно предусмотреть также выдержку подвесок над раствором не менее 30 секунд, что увеличит время стекания раствора в основную ванну.
8. Выбираются стальные подвески, обрабатываемые в травильных растворах после каждого цикла.
9. Фильтрация удаляет не только посторонние примеси, но и мелкие частицы металла в случае, если в растворе уже началось объемное разложение. Особенно эффективно фильтрация для растворов, содержащих стабилизаторы, — тогда при объемной реакции образуется сравнительно небольшое число крупных частиц металла. Поэтому периодическое или непрерывное фильтрование раствора металлизации является необходимой операцией при длительном их использовании.

Химическое меднение в протекающем растворе с фильтрацией обеспечивает повышение прочности сцепления осадка в 2 раза, причем осадок имеет более плотную структуру. Скорость фильтрации должна обеспечить 3–5-кратный обмен раствора в течение часа.

10. Необходимо предусматривать очистку раствора химического меднения от накапливающихся примесей: сульфат, формиат ионов, карбонат ионов, появляющихся за счет взаимодействия щелочи с углекислым газом при барботаже. Указанные ионы снижают пластичность медных осадков, уменьшается предел их прочности.

Сульфат и формиат ионы можно удалять электролизом. Накопления сульфат ионов можно избежать, если проводить корректировку по Cu²⁺ с помощью Cu(OH)₂ или использовать медный электрод, подвергая его анодному растворению.

Для предотвращения накопления карбонатов рекомендуется барботировать ванну воздухом, очищенным от CO₂, или удалять карбонаты охлаждением раствора до 10 °С в нерабочий период. При этом карбонаты выпадают в осадок, который затем отфильтровывается [2].

Возможные виды брака на линии химического меднения

Образование раковин является наиболее важной проблемой управления качеством, возникающей при автоматической сборке посредством пайки печатных плат со сквозными металлизированными отверстиями. Количество образовавшихся раковин при пайке волной непосредственно связано

со способностью медного столба противостоять давлению газа позади него в течение нескольких секунд, во время которых газ вырывается термическим воздействием расплавленного припоя. Если образуются раковины, то газ может либо выходить через существующие поры, либо разрывать столб металлизации. Оба эти явления уменьшаются по мере возрастания толщины столба, и таким образом для всех плат со сквозными металлизированными отверстиями образование раковин уменьшается при возрастании толщины столба. Однако соотношение между образованием раковин и толщиной столба является функцией качества химического меднения. Для того чтобы избежать пор и слабых точек, в столбе металлизации необходимо полное покрытие стенок просверленных отверстий химической медью. Химическое меднение зависит от эффективности и однородности адсорбции катализатора.

Природа образования раковин при пайке сквозных металлизированных отверстий.

Газ, приводящий к образованию раковин при пайке сквозных металлизированных отверстий, возникает из-за поглощения влаги из атмосферы эпоксидной составляющей слоя FR-4. Образование раковин можно избежать, если печатную плату хорошо высушить до пайки, но это не всегда практично.

Столб металлизации должен оставаться цельным в течение нескольких секунд с того момента, как термическое воздействие расплавленного припоя начинает вызывать в металлизированных отверстиях выделение влаги, поглощенной эпоксидной составляющей, и до того момента, когда припой застынет. Давление газа за медной стенкой может стать значительным, и таким образом столб не только должен быть непроницаемым, но и не должен иметь слабых точек, которые могут быть пробиты во время пайки (рис. 1а). Однако, если столб непроницаем, он должен еще также иметь достаточную адгезию к стенкам просверленных отверстий и не отрываться из-за давления газа позади него (рис. 1б).

Один из аспектов решения данных проблем лежит в нанесении химической меди и подготовке стенок просверленных отверстий, на которые она наносится.

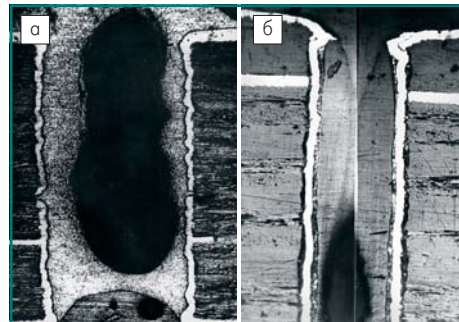


Рис. 1. Микрофотографии шлифов металлизированных отверстий:
а — разрыв столба металлизации,
б — отрыв медного столба от стенок отверстия

Причины плохого химического покрытия

Существует много причин, которые приводят к неосаждению химической меди на просверленной поверхности стеклоэпоксидного слоя.

На просверленной поверхности могут встречаться **полости в слое** (углубления) либо вследствие плохой пропитки стекловолоконной эпоксидной составляющей, либо из-за вырывания концов стекловолокна при сверлении. В этих углублениях процесс осаждения химической меди затруднен. Эти полости также задерживают раствор из-за поверхностного натяжения, приводя к загрязнению и препятствуя последующим процессам.

Осколки сверления, остающиеся на стенках отверстий в процессе сверления, могут оказаться вытесненными позднее при производстве. Если это произойдет при активировании, но до металлизации, то ясно, что некоторые участки поверхности окажутся обнаженными.

Методы очистки. После плазменной очистки стенки отверстия 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 серноокислом 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 для травления диэлектрика.

Адсорбция катализатора. Коллоидный активатор, который имеет отрицательный электрокинетический потенциал, будет с трудом адсорбироваться на отрицательно заряженной поверхности стекловолокна. Поэтому поверхность отверстия должна быть специально подготовлена обработкой в растворе кондиционирования.

Таким образом, качество химической металлизации отверстия зависит в основном от способов подготовки поверхности диэлектрика, которые были рассмотрены ранее.

Еще одним серьезным и распространенным видом брака является **отслаивание**. Этому вопросу большое внимание в своей статье уделил В. Степанов [3].

Контроль качества химического меднения

Для определения качества химической металлизации используется метод, выявляющий пористость, обнаруживаемую ника-

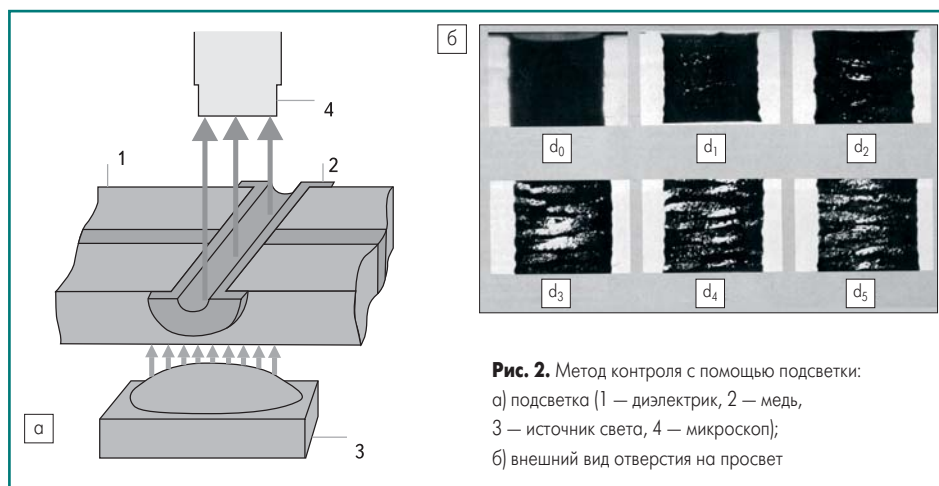


Рис. 2. Метод контроля с помощью подсветки:
а) подсветка (1 — диэлектрик, 2 — медь, 3 — источник света, 4 — микроскоп);
б) внешний вид отверстия на просвет

кими другими методами, кроме электронного микроскопа. Метод «звездного неба», или контроль с помощью подсветки, заключается в проверке светопрозрачности стенки отверстия (рис. 2). Плата разрезается особым способом. Одна сторона разреза проходит через середину ряда отверстий, другая находится в двух или трех миллиметрах от края отверстия и может быть немного отполирована для увеличения светопрозрачности.

Пластины монтируются на приспособление, которое является своего рода барьером, удаляющим весь паразитический свет. Образцы освещаются сзади лампой мощностью 10–20 Вт и подвергаются осмотру с увеличением от 20 до 50 раз.

Контроль производится после осаждения химической меди или после гальванозатяжки. Все образовавшиеся в результате процесса металлизации пустоты превращаются в светящиеся точки на темном фоне.

Качество металлизации оценивается по следующим критериям:

- Отличное — отверстие совершенно черного цвета (d_0).
- Очень хорошее — наблюдаются отдельные микроскопические точки (d_1).
- Удовлетворительное — небольшое количество маленьких пустот (d_2).
- Плохое — покрытие частично отсутствует, волокна диэлектрика полностью открыты, пористая металлизация на эпоксиде (d_3).
- Очень плохое — слабое покрытие или отсутствие покрытия вообще (d_4, d_5).

Другие способы металлизации диэлектриков

В современном мире, где экологический аспект ставится на первое место, процесс «химического меднения» признается экологически вредным и небезопасным для работы людей. Рассмотрим проблемы, возникающие при использовании процесса стандартного химического меднения:

- 1) большое время выхода заготовок при операции химического меднения (около 2 ч);
- 2) большой экологический вред;
- 3) постоянная работа с формалином;
- 4) постоянная работа с каустиком и приготовление концентрата каустика;

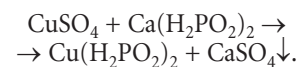
- 5) необходимость перекачки раствора химического меднения в запасную емкость;
- 6) необходимость добавления в ванну стабилизирующих добавок;
- 7) нестабильность раствора химического меднения;
- 8) большой объем анализов;
- 9) частая корректировка.

Современный рынок печатных плат предъявляет все более жесткие требования к качеству продукции. Это, в свою очередь, вызывает необходимость обновления и пополнения ассортимента расходных материалов, использование современных технологий, а также работы на более совершенном оборудовании. Самым доступным вариантом является применение новых современных технологий на имеющемся оборудовании. Рассмотрим варианты замены процесса химического меднения.

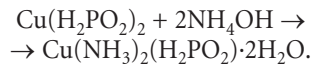
Термическое разложение солей меди

Для металлизации диэлектриков и просверленных отверстий предлагаются другие способы, позволяющие исключить химическое меднение из технологического процесса вообще. Одним из способов является получение солевой пленки после термического воздействия (термолиза) на комплексную соль гипофосфита меди в качестве токопроводящего слоя.

Простая некомплексная соль — гипофосфит меди $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ получается по реакции



Она обладает низкой термической устойчивостью. Термическое разложение этой соли — окислительно-восстановительный процесс в твердой фазе с образованием металлической меди, гидроксида меди, оксида меди (I). Температура разложения 50 °С, процесс протекает с очень большой скоростью и практически неуправляем. Для возможности регулирования процесса разложения в состав соли вводят сольватные группы. Для этого гипофосфит меди растворяют в 25-процентном растворе аммиака.



После стандартной обработки заготовки погружают в раствор комплексной соли при комнатной температуре на 2–3 мин, выдерживают их на воздухе 3–7 мин, а затем подвергают нагреву с циркуляцией воздуха при 130–145 °С в течение 15–20 мин.

При нагревании сначала происходит кристаллизация соли, затем выделение меди. Контроль полноты термолитиза осуществляется визуально, по цвету образующегося осадка. Цвет в отверстиях должен быть от темно-коричневого до черного. Затем производится струйная промывка проточной водой. С поверхности фольги продукты разложения удаляются механическим способом — зачисткой влажной смесью полировальной извести с маршаллитом. Затем осуществляется гальваническое меднение и все последующие стандартные операции. Состав:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 5–100 г/л; гипофосфит Na, K или NH_4^+ — 50–100 г/л; NH_4F — 10–30 г/л; NH_4OH — 60–120 г/л; яблочная кислота — 25–50 г/л.

Преимущества:

- не используется палладий;
 - исключается из процесса металлизации химическое меднение, что приводит к значительному экономическому эффекту: отпадает необходимость в дорогих растворах, устраняется дополнительный слой химически осажденной меди на поверхности фольги, ухудшающий прочность сцепления гальванически осажденной меди с фольгой;
 - возрастает производительность технологической линии металлизации до гальванического осаждения: время изготовления ДПП средней сложности ($S = 2 \text{ дм}^2$, число отверстий — 200) снижается с 1,2 ч до 30 мин;
 - повышается качество металлизации и надежность печатных плат, поскольку исключено контактное выделение палладия на незащищенных участках плат.
- Недостатки:
- разрыв металлизации в месте перехода металлизированного отверстия и контактной площадки;
 - непокрытие отверстий;
 - трудность удаления продуктов термолитиза как из отверстий, так и с поверхности фольги.

Прямая металлизация

Прямая металлизация — активно внедряемая в последнее время технология, которая основательно потеснила традиционный процесс химической металлизации. Этой технологии в литературе уделяется большое внимание А. М. Медведевым [4–5], В. Степановым [6].

Литература

1. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В. В. Свиридова. Минск: Изд-во «Университетское», 1987.
2. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация диэлектриков. Л.: Химия, 1985.
3. Степанов В. Отслаивание. Как с ним бороться? // Компоненты и технологии. 2002. № 7.
4. Медведев А. М. и др. Системы прямой металлизации // Компоненты и технологии. 2003. № 4.
5. Медведев А. Технология производства печатных плат. М.: Техносфера, 2005.
6. Степанов В. Прямая металлизация: да или нет? // Компоненты и технологии. 2002. № 5.