

# Гальваническое меднение в производстве печатных плат

**В предыдущем номере журнала были подробно разобраны факторы, определяющие качество гальванической металлизации, и в частности меднения. В данной статье мы продолжаем рассматривать процесс гальванического меднения, методы определения пластичности осадка меди, виды брака.**

Марина Капица

marina\_kapitsa@rambler.ru

Необходимым условием правильной эксплуатации сульфатных электролитов в производстве печатных плат является использование фосфорсодержащих медных анодов, поскольку при этом снижается шламообразование, а пленка, образующаяся на анодах, *препятствует окислению добавки*. Считают, что фосфор, входящий в состав анодов, выполняет две основные функции:

- способствует раскислению медного зерна при прокате, что предупреждает шламообразование;
- приводит к включению ионов одновалентной меди в соединение  $Cu_2P$ , которое образует черную анодную пленку, устраняя тем самым реакцию диспропорционирования ионов меди.

Нормативная документация на анодную медь марки АМФ предусматривает содержание фосфора в прокате от 0,07 до 0,1%, растворяющегося более равномерно, без шламообразования. При более высоком содержании фосфора (0,13%) на аноде образуется пассивная пленка почти черного цвета, что сопровождается значительным увеличением переходного сопротивления на границе медь–электролит вплоть до прекращения процесса при  $i_a = 2,5 \text{ А/дм}^2$ . При низком его содержании, менее 0,07%, образующиеся при растворении одновалентные ионы меди не связываются фосфором, а в результате реакции

**Аноды**

$2Cu^{+} \rightarrow Cu^0 + Cu^{2+}$  частицы меди образуют шламы, которые, включаясь в состав покрытия, создают шероховатость слоя меди. Отмечается, что при горячей прокатке меди в наружном слое листа выгорает фосфор, поэтому рекомендуется новые аноды выдерживать в растворе персульфата аммония 20–30 мин для растворения наружного слоя толщиной 40–50 мкм. Выявлено, что по мере работы фосфорсодержащих медных анодов в электролите накапливается фосфор, при содержании которого 0,16 г/л катодные осадки «охрупчиваются». В этом случае рекомендуется пропустить электролит через угольные фильтры.

Для стабилизации анодного процесса желательно иметь большую анодную поверхность (в 2–3 раза превосходящую катодную), не изменяющуюся при длительной эксплуатации ванн. Для решения этой задачи и с целью экономии дефицитного материала анодов, разработаны и внедрены *насыпные аноды*, позволяющие безотходно использовать анодную медь (рис. 1).

Насыпной анод конструктивно представляет собой перфорированную корзину из титанового сплава марки ВТ 1-0, в которую до отметки не ниже уровня электролита в ванне гальванического меднения насыпаны пластинки из отработанных листовых анодов размером 20×20 мм или Cu-P гранулят. Анодные корзины подвешиваются в гальваническую ванну на латунных крючках и помещаются в мешки из хлориновой ткани, защищающей электролит от загрязнения шламом. При использовании Cu-P гранулята можно применить 30-мм корзины вместо 50-мм. Сразу же отчетливо видно, сколько медных анодов осталось в корзине. При необходимости их легко можно досыпать. В этом случае расходы сокращаются, а загрузка упрощается. Кроме того, при использовании насыпных анодов расстояние между анодами и печатной платой не изменяется в течение всего процесса.

Существенное влияние на работу медных анодов оказывает содержание NaCl в электролите. При концентрации  $NaCl \geq 80 \text{ мг/л}$  резко усиливается анодное шламообразование, снижаются физико-механические свойства и блеск медных осадков.



Рис. 1. Cu-P гранулят в титановых корзинах

**Физико-механические свойства гальванической меди**

Для получения качественных медных осадков на ПП необходим контроль гальванических ванн по такому параметру, как физико-механические свойства осадков.

Важное значение имеет пластичность осаждаемого слоя меди, поскольку в условиях эксплуатации платы подвергаются нагреву и происходит тепловое расширение материала, из которого изготовлена плата, и слоя меди. Коэффициент линейного расширения эпоксидного полимера в 5 раз больше, чем коэффициент линейного расширения меди ( $a_{эп} = 9,2 \times 10^{-5}$  мм/(мм·°С) и  $a_{Cu} = 1,77 \times 10^{-5}$  мм/(мм·°С)), поэтому в результате термоударов в слое меди, осажденном на стенках отверстий, возникают значительные напряжения и, если медь не пластична, происходит ее разрыв в переходном отверстии, что приводит к выходу из строя всего блока.

Расчеты показывают, что на многослойной плате толщиной 5 мм удлинение по оси отверстия при пайке на волне припоя ( $t = 250$  °С) составляет для диэлектрика 0,11 мм; для меди — 0,02 мм. В этом случае слой меди должен «вытянуться» почти на 90 мкм, и, если относительное удлинение меди менее 2%, неизбежен ее разрыв [1]. Учитывая вышеизложенное, необходимо систематически контролировать пластичность меди, не допуская снижения до 4% величины относительного удлинения, предусмотренного ГОСТом 23752-86 «Платы печатные. Общие технические условия».

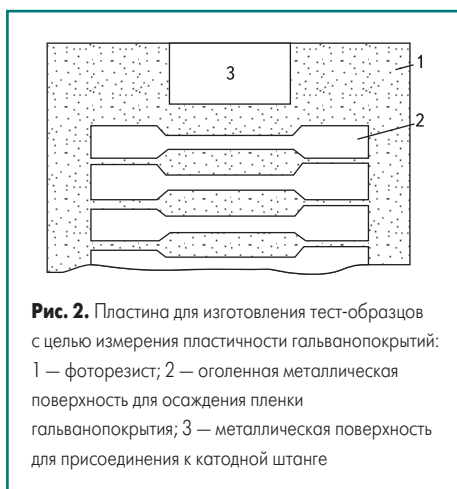
Большое влияние на пластичность меди оказывает накопление в электролите органических примесей. Основные их источники:

- агрессивное воздействие электролита на фоторезисты, краски и на диэлектрические материалы платы;
- агрессивное воздействие электролита на футеровку ванн;
- попадание масла из воздушной магистрали при барботаже;
- разложившиеся органические добавки.

Поэтому, контролируя величину относительного удлинения меди, косвенно можно судить о накоплении органических примесей и принимать меры по их удалению. Попадание в электролиты органических примесей вызывает не только снижение пластичности меди, но и ухудшение электропроводности. Так, чистая медь имеет удельное электрическое сопротивление  $0,02$  Ом·м/мм<sup>2</sup> и по мере накопления органических примесей возрастает на 25–30%.

Пластичность медных осадков определяют методом разрыва следующим образом: на пластинку из нержавеющей стали методом фотопечати наносят защитный рисунок так, чтобы последующим гальваническим меднением открытых участков поверхности можно было получить образец для разрыва, форма которого показана на рис. 2.

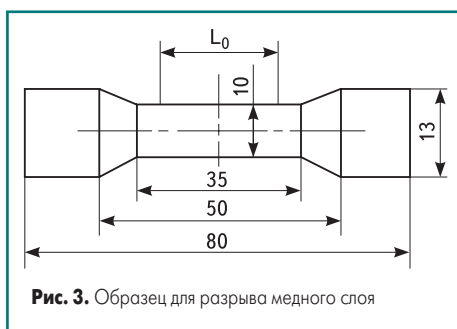
Пластинку с нанесенным на ее поверхность рисунком следует обезжирить венской известью, промыть водой и активировать в 10%-ном растворе HCl. После тщательной промывки



**Рис. 2.** Пластина для изготовления тест-образцов с целью измерения пластичности гальванопокрытий: 1 — фоторезист; 2 — оголенная металлическая поверхность для осаждения пленки гальванопокрытия; 3 — металлическая поверхность для присоединения к катодной штанге

пластинку завешивают в ванну меднения вместе с платами и покрывают слоем меди толщиной 30–40 мкм по режимам, принятым для плат. Осаждение медных осадков на образцы при рабочих режимах является обязательным условием получения результатов, приемлемых для оценки работоспособности электролита меднения.

Пластинку с осажденной медью высушивают сжатым воздухом, скальпелем отделяют медь и выдерживают при 100 °С в термостате в течение 1 часа.



**Рис. 3.** Образец для разрыва медного слоя

На образец с помощью тонкой иглы без нажима наносятся риски, ограничивающие базу длиной  $30 \pm 1$  мм (рис. 3). Измерение базы до и после испытания на разрыв следует производить с точностью  $\pm 0,01$  мм на универсальном измерительном микроскопе (УИМ), разрыв образцов — на разрывной машине типа МР-0,5-1 при нагрузке до 100 г. После разрыва обе половинки образца прижимаются к стеклу и по средней линии измеряется расстояние от линии разрыва до рисок. Сумма двух измерений составляет величину  $l_k$ . Относительное удлинение рассчитывают по формуле:

$$\varepsilon = \frac{l_k - l_0}{l_0} \times 100\%.$$

Для получения более достоверных результатов выполняют несколько испытаний и величину  $\varepsilon$  определяют как среднearифметическую. При проведении испытаний следует иметь в виду, что в свежесосажденном слое меди существуют внутренние напряжения и медь имеет малую пластичность, через двое суток в результате рекристаллизации внутренние напряжения исчезают, и устанавливается стабильное значение  $\varepsilon$  [1].

В лабораторных условиях для определения пластичности используют метод перегиба.

После охлаждения образец на твердой поверхности перегибают на 180° в сторону верхнего слоя покрытия и прижимают линейкой линию сгиба. Затем распрямляют перегиб образца на 180° и место перегиба прижимают линейкой. Выполненные операции считают за один перегиб. Следующие перегибы выполняются строго по линии предыдущего сгиба. Перегибы выполняют до образования трещины на 1/3 ширины образца в зоне сгибания. Излом может быть сразу, без предварительного появления трещины. За количество перегибов принять их число без учета перегиба, на котором образовалась трещина. Пластичность оценивается среднearифметическим значением от 10 замеров. Покрытие считается пластичным, если выдерживает не менее трех перегибов.

Рекомендуется не реже двух раз в месяц проводить контроль электролита по пластичности медного осадка. Осадок должен иметь относительное удлинение не менее 10%. При снижении значения необходимо очистить электролит от органических примесей.

**Корректировка электролита**

Основные компоненты электролита — медь сернокислую, кислоту серную и хлориды — добавляют в электролит по данным химического анализа, который осуществляют при интенсивной работе ванны не менее двух раз в месяц. Корректировку по органическим добавкам выполняют после прохождения через ванну определенного количества электричества. Так, после прохождения 5 А·ч/л вводится 1 мл/л продукта ОС-20 в виде приготовленного раствора (100 г/л) и 0,3 мл/л раствора основного компонента добавки ЛТИ. Накопление органических примесей приводит к образованию блестящих полос и хрупкости покрытия, что выражается в резком снижении величины относительного удлинения  $\varepsilon$ . При снижении  $\varepsilon$  до значения менее 4% электролит необходимо освободить от органических примесей. С этой целью его фильтруют через угольные фильтры, затем в него вводят добавку ЛТИ, БЭСМ. Рекомендуется также от каждой новой партии добавок ЛТИ, БЭСМ, «Меданит», Б-7211 брать пробу на технологическое испытание, вводя добавку в опытную ванну небольшого объема (3–10 л), и только после получения положительного результата добавлять ее в рабочую ванну.

В процессе эксплуатации электролита с добавкой ЛТИ установлено влияние режима корректирования электролита органическими добавками на физико-механические свойства осадков. Так, введение в больших количествах добавки ЛТИ (1 мл/л раствора, содержащего 50 г/л ЛТИ и 100 г/л ОС-20) приводит к резкому снижению относительного удлинения медных осадков от 8–10% (до введения добавки) до 2–4% (после введения). Введение добавки в тот же состав более мелкими порциями (0,5 мл/л) с учетом количества пропущенного электричества не оказывает столь резкого влияния на пластичность. Принят следующий режим корректирования: после прохождения

30 А·ч электричества вводится 20 мл раствора, содержащего 2,5 г добавки ЛТИ и 100 г препарата ОС-20 в 1 л [2, 3].

На основе всего вышеизложенного можно сформулировать следующие требования к работе ванны гальванического меднения для получения качественного осадка меди:

- 1) Электролит необходимо выбирать с высоким содержанием серной кислоты (160–180 г/л) для повышения рассеивающей способности электролита и предотвращения гидролиза одновалентной меди;
- 2) В ванне должен осуществляться барботаж воздухом для окисления одновалентной меди;
- 3) Постоянная фильтрация электролита обязательна для удаления механических примесей ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}$ );
- 4) Органические добавки должны обеспечивать получение блестящего осадка меди и в то же время не включаться в осадок и не разлагаться на аноде;
- 5) В сульфатных электролитах необходимо использовать только аноды АМФ;
- 6) Надо систематически проводить контроль пластичности осадка меди;
- 7) Необходим надежный контакт платы с подвеской и подвески с катодной штангой.

#### Основные виды брака при гальваническом меднении

Типичные дефекты гальванопокрытий, вызванные нарушением режимов процесса и состава электролита, следующие:

**Питтинг** — дефект покрытия, характеризующийся наличием мелких точечных углублений, образовавшихся в процессе электрохимического получения покрытия.

**Дендритные наросты** — дефект покрытия в виде характерных кораллообразных наростов.

**Вздутие покрытия** — дефект куполообразной формы на покрытии, образующийся от потери прочности сцепления между покрытием и основным покрываемым металлом.

**Трещины в столбе металлизации** возникают из-за низкой пластичности осадка гальванической меди.

**Подгар** — дефект покрытия, выражающийся в наличии шероховатостей и мелких наростов, образующихся при плотности тока выше критической и загрязнении электролита (рис. 4).

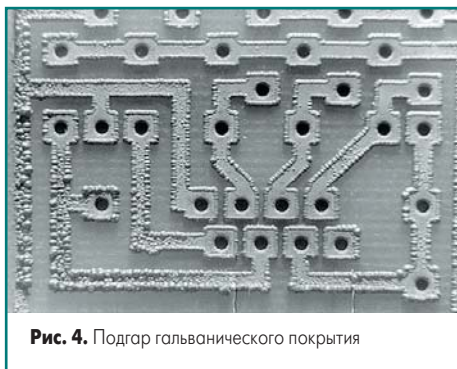


Рис. 4. Подгар гальванического покрытия



Рис. 5. Отслаивание гальванического покрытия



Рис. 6. Разрывы гальванического покрытия из-за остатков фоторезиста в отверстиях

**Отслаивание покрытия** — отделение покрытия от основного покрываемого металла из-за некачественной подготовки поверхности (рис. 5, 6).

Данный вид разрыва гальванического покрытия может происходить по следующим причинам:

- нарушение оптимального времени экспонирования и межоперационных сроков хранения;
- загрязнение гальванических ванн остатками фоторезиста, скалывающихся с краев

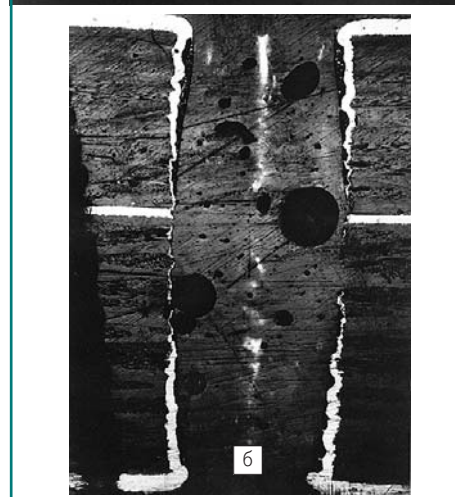
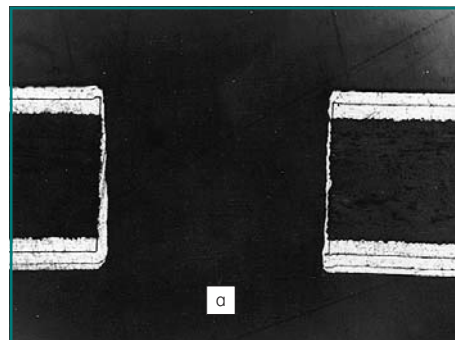


Рис. 7. Заниженная толщина меди в отверстиях:  
а — неправильный режим осаждения гальванической меди; некачественная зачистка контактов при электролитическом осаждении меди;  
б — остался пузырек воздуха в отверстиях

заготовок вследствие несоответствия размеров фотошаблона и заготовки.

**Заниженная толщина металлизации в отверстиях** — осаждение слоя меди в отверстиях по толщине меньше 20 мкм для ДПП и 25 мкм для МПП (рис. 7).

#### Литература

1. Медведев А. Технология производства печатных плат. М.: Техносфера. 2005.
2. Ильин В. А. Химические и электрохимические процессы в производстве печатных плат // Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». 1994. № 2.
3. Федулова А. А., Котов Е. П., Явич Э. П. Многослойные печатные платы. М.: Сов. радио. 1977.