

# Электропроводный полимер для прямой металлизации печатных плат.

## Контроль и параметры процесса

**В статье подробно описана прямая металлизация печатных плат с использованием процесса Envision HDI для селективного формирования слоя электропроводного полимера. Этот технологический процесс обладает несколькими преимуществами по сравнению с широко используемым процессом химического осаждения меди: это более высокая производительность; отсутствие осаждения на металлические поверхности, что устраняет необходимость последующей обработки микротравлением; малое количество операционных стадий; значительное снижение расхода потребляемой воды и количества сточных вод, которые, что очень важно, не содержат опасных примесей, таких как металл, хелаты и формальдегид.**

**Франдо ван дер Пас  
(Frando van der Pas)  
Ян Расмуссен  
(Jean Rasmussen)**

**Перевод:  
Екатерина Ростовцева,  
Николай Власов**

### Введение

Процесс Envision HDI состоит всего из трех стадий (кондиционирование, иницирование и катализ), каждая из которых контролируется простыми стандартными аналитическими процедурами. В этой статье более подробно описывается подход к контролю качества каждой из составляющих стадий процесса для обеспечения высокого уровня производительности и обеспечения качества всего процесса в целом.

Индустрия печатных плат в мировом масштабе переживает необыкновенно сильный рост, особенно с наступлением нового тысячелетия. Компьютеры, средства связи, потребительские товары — это те отрасли, которые продолжают диктовать потребность в более сложных, более функциональных, более разнообразных электронных устройствах. Печатные платы для этих устройств подразумевают более высокую плотность монтажа с меньшим шагом, что требует больших возможностей от технологического процесса их изготовления. Современная технология металлизации, предназначенная для получения основных конструктивных элементов печатной платы, состоит из трех производственных модулей:

1. Модуль очистки, в котором происходит очистка подложки после механической обработки печатной платы (главным образом, после механического или лазерного сверления отверстий).
2. Модуль металлизации отверстий, в котором сквозные отверстия и/или глухие микроотверстия приобретают электропроводное покрытие. Для этого обычно применяется метод химического осаждения меди (E'Cu), но также могут быть использованы альтернативные процессы.
3. Модуль гальванического меднения, в котором создается слой меди необходимой толщины: на поверхности плат; в сквозных отверстиях; в глухих микроотверстиях.

В течение последних 30 лет химическое осаждение меди считалось стандартом в производстве печатных

плат, несмотря на то, что это не самый простой процесс металлизации отверстий с точки зрения обслуживания и контроля. Однако управление процессом, его эксплуатационные характеристики и надежность хорошо изучены и описаны.

Метод химического нанесения медного покрытия состоит из шести стадий (кондиционирование, микротравление, предварительная активация, обработка катализатором, обработка ускорителем и химическое осаждение меди), причем за каждой стадией (за исключением интервала между предварительной активацией и обработкой катализатором) следует промывка водой. На всех пяти стадиях имеет место значительный расход воды. С точки зрения воздействия на окружающую среду это не единственный негативный аспект, поскольку большинство ванн химического меднения основаны на формальдегидной окислительно-восстановительной системе, в которой в значительной степени используются хелаты (ЭДТА или другие комплексообразователи). Кроме того, производительность процесса ограничивается, так как стадия собственно химического осаждения меди является «узким местом» всего процесса: почти 50% всего времени работы приходится на этот заключительный этап.

Традиционно химическое меднение происходит на вертикальном оборудовании, хотя в последние годы появилась тенденция использовать горизонтальное оборудование, что обусловлено, главным образом, потребностью улучшить металлизацию глухих микроотверстий. Сопутствующими факторами стали забота об окружающей среде и необходимость автоматизации.

В качестве альтернативы химическому осаждению меди для металлизации отверстий печатных плат разработаны, опробованы и сегодня применяются в промышленных масштабах несколько систем прямой металлизации. Условно их можно разделить на 3 группы: с использованием палладия (или других драгоценных металлов), на основе угля и/или

графита и с использованием проводящего полимера. В частности, селективное нанесение электропроводного полимерного покрытия привлекает все большее внимание как реальная альтернатива химическому меднению. Преимущества этого метода — высокая производительность и надежность, хорошая совместимость с различными типами ламинатов, малое количество стадий и низкий уровень воздействия на окружающую среду («дружественная» человеку и животному миру химия). Последнее стало возможным благодаря снижению расхода потребляемой воды и небольшому количеству отработанной воды, не содержащей опасных химических реагентов.

Система прямой металлизации Envision HDI основана на селективном нанесении токопроводящего полимера на печатную плату и широко применяется в мировом масштабе более 20 лет. Токопроводящие полимеры для прямой металлизации впервые были представлены на рынке в середине 1980-х, когда в качестве мономера использовался пиррол. Несколько лет спустя был внедрен процесс с использованием производных тиофена (EDT): вначале как 4-стадийный, затем как 3-стадийный химикат. В связи с увеличением плотности межсоединений в печатных платах была разработана следующая (четвертая) генерация процесса Envision HDI. Сегодня процесс прямой металлизации Envision HDI состоит из трех производственных стадий и трех модулей промывки (всего 6 стадий по сравнению с 11 в химическом меднении). Весь процесс на 50% меньше химического меднения (по количеству оборудования и числу стадий) и на 75% короче (по времени процесса).

Поскольку эта статья посвящена, главным образом, контролю процесса Envision HDI и его надежности, ниже для сравнения представлены только некоторые основные параметры:

Преимущества процесса Envision HDI следующие:

1. Высокая надежность благодаря селективной полимеризации только на неметаллических поверхностях подложки печатной платы.
2. Высокая производительность: на 50% выше, чем у химического меднения (E'Cu).
3. Низкий уровень воздействия на окружающую среду: в целом на 66% меньше химических отходов, при этом не содержащих опасных металлов, хелатов и формальдегида.
4. Снижение расхода воды: более 50% по сравнению с E'Cu технологией.

### Технологический процесс Envision HDI

Полимеризация проводящего полимера в каталитическом растворе Envision HDI схематично представлена на рис. 1. Ключевым моментом полимеризации является присутствие окислителя ( $MnO_2$ ) только на неметаллических поверхностях печатной платы. При полимеризации мономера EDT (3,4-этилендиокситиофен) осуществляется восстановление марганца со степени окисления +IV до +II.

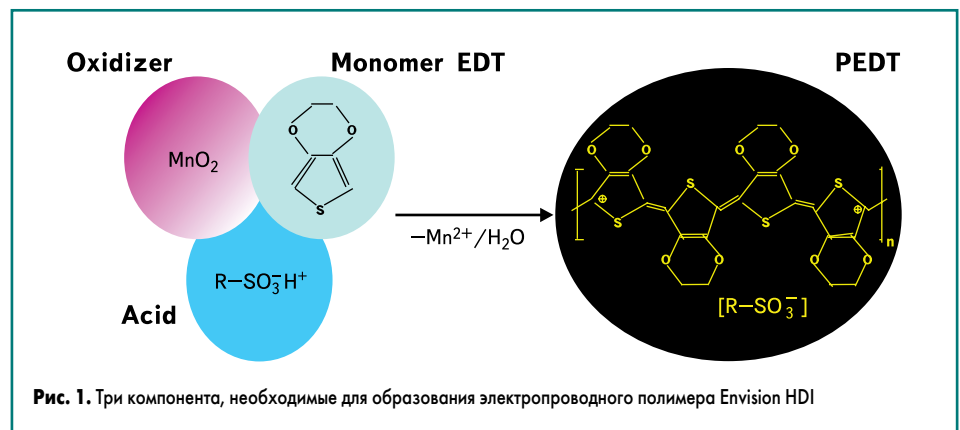


Рис. 1. Три компонента, необходимые для образования электропроводного полимера Envision HDI

Ранее описанный процесс формирования электропроводного полимера состоит всего из трех реакционных стадий (модулей), которые не зависят друг от друга, но осуществляются в строго определенной последовательности. Последовательность имеет критическое значение для качества финишного покрытия.

В процессе Envision HDI используется диоксид марганца ( $MnO_2$ ) в качестве окислителя, инициирующего реакцию полимеризации, поскольку имеется возможность в достаточно широком интервале параметров процесса осаждать диоксид марганца ( $MnO_2$ ) только на неметаллические поверхности печатной платы.

Анализ поверхности с использованием оже-спектроскопии и рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии не выявил следов полимера на медных поверхностях. Полимер образуется только на диэлектрике и стекловолокне.

Селективное осаждение  $MnO_2$  происходит в инициаторе (Envision HDI Initiator), который представляет собой раствор перманганата, работающий при pH от 5 до 7 и при температуре +80...90 °C. Можно использовать соли натрия или калия, но рекомендуется натриевое соединение, обладающее большей растворимостью и меньшей склонностью к выпадению в осадок и рекристаллизации.

Очевидно, что органическое происхождение диэлектрика само по себе является основой для образования  $MnO_2$ . В ламинатах, армированных стекловолокном, поверхность стекловолокна окисляется с трудом. Без предварительной подготовки поверхности  $MnO_2$  может не образоваться в требуемом количестве на стекле, чтобы обеспечить равномерное покрытие токопроводящим полимером во время реакции полимеризации.

После кондиционирования диэлектрической и стекловолоконной поверхностей печатной платы в кондиционере Envision HDI Conditioner (стадия 1) следует образование  $MnO_2$  в перманганатном инициаторе, а завершается прямая металлизация образованием электропроводного полимера в каталитическом составе Envision HDI Catalyst.

### Обзор последовательности операций

Блок-схема процесса прямой металлизации, включающая этапы как до (механическая обработка и очистка), так и после Envision HDI (гальваническое осаждение меди), представлена на рис. 2. Контроль качества процесса и контроль работы процесса на каждой операции, предшествующей прямой металлизации, гарантирует высочайшее качество печатной

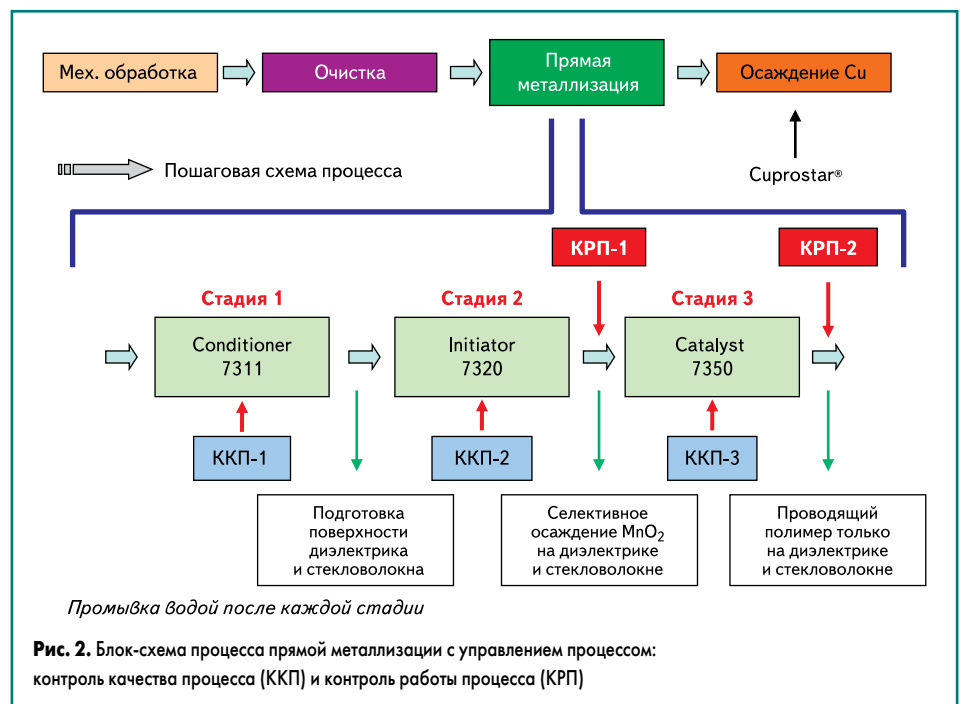


Рис. 2. Блок-схема процесса прямой металлизации с управлением процессом: контроль качества процесса (ККП) и контроль работы процесса (КРП)

платы, выходящей после Envision HDI. В реальной жизни все не обязательно происходит в точности так, но эта статья и не ставит своей целью полностью охватить ход технологического процесса.

### Контроль качества процесса (ККП)

Процесс Envision HDI состоит из трех стадий, для каждой из которых существует отдельное техническое описание, содержащее подробную информацию о рабочем составе, процедуре приготовления ванны, аналитическом контроле и обслуживании процесса.

Кондиционер (Conditioner) представляет собой кислый водный раствор, специально разработанный для технологии изготовления печатных плат с высокой плотностью межсоединений и кондиционирования глухих микроотверстий. Замена электролитов ванн в основном связана с различным выносом химических элементов, который определяется соотношением между общей обрабатываемой металлической поверхностью и общей диэлектрической/стекловолоконной поверхностью. pH раствора (серная кислота) легко определяется стандартным титрованием. При работе на горизонтальном оборудовании важно наличие системы принудительного затопления.

Время обработки кондиционером зависит от используемого ламината и обычно составляет 30–60 с для горизонтального оборудования.

Инициатор (Initiator) представляет собой основу из перманганата натрия, к которой добавляется буфер — борная кислота. Содержание перманганата контролируется с помощью УФ-спектроскопии. Сравнивается поглощение при длине волны 526 и 603 нм. Для определения содержания борной кислоты применяется стандартное титрование.

Время обработки на горизонтальном оборудовании обычно от 55 до 70 с. Как и при кондиционировании, конструкция системы затопления является критическим параметром.

Катализатор (Catalyst) содержит производное мономера EDT. Корректировка проводится



**Рис. 3.** Тест при контрольном свете, демонстрирующий стекловолоконные пустоты в сквозном металлизированном отверстии

на основании замера в УФ-спектрофотометре при длине волны 254 нм. Содержание органической сульфоновой кислоты осуществляется на основании анализа pH (стандартное титрование). Время обработки катализатором определяется последовательностью операций и обычно составляет от 90 до 120 с.

### Контроль работы процесса (КРП)

В предыдущем разделе шла речь о мониторинге и контроле химического состава на каждой из стадий процесса с помощью аналитических методов. Однако даже при наличии контроля химических процессов за ним должен следовать контроль работы для обеспечения полного управления процессом.

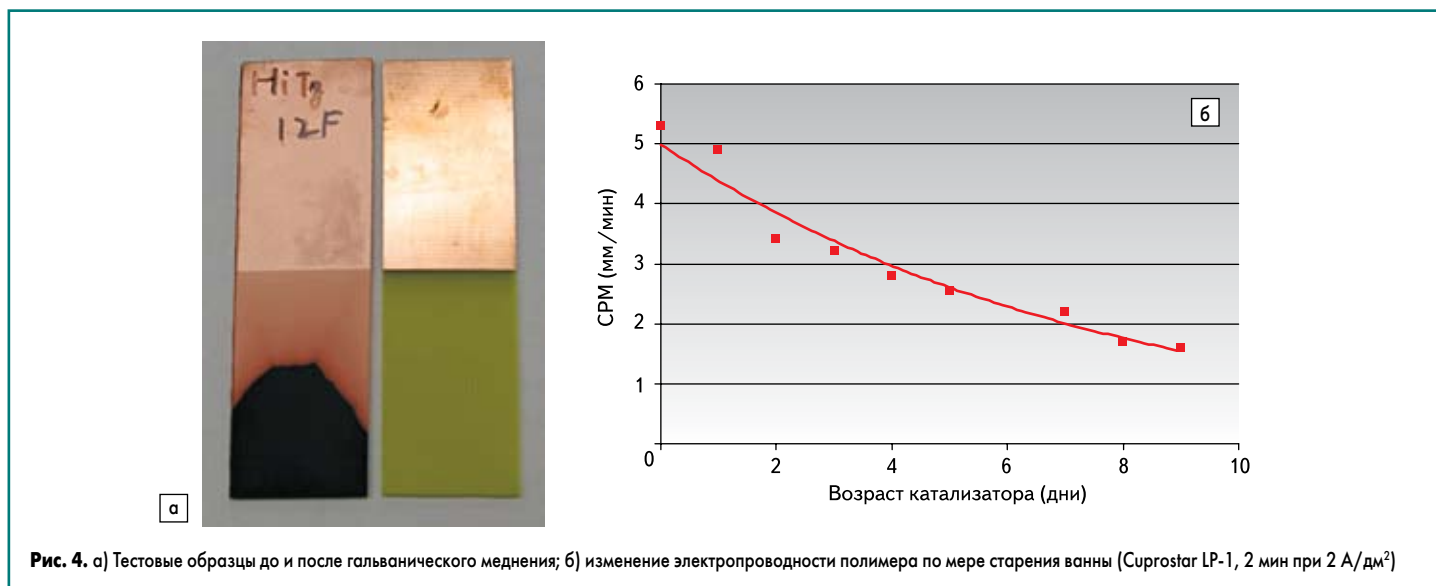
КРП на выходе после обработки кондиционером осуществляется с помощью теста при контрольном («заднем») свете. Если в результате кондиционирования стекловолокно полностью покрылось обогащенным электронами органическим веществом, последующее образование  $MnO_2$  в инициаторе также будет полным. Если этого не произошло, часть стекловолоконной области будет светопрозрачной после теста электролитического сернокислого меднения, которое является метрологической основой теста при контрольном свете. Тестовый образец — это микрошлиф, включающий серию сквозных отверстий с разным диаметром, как показано на рис. 3. При нормальном контрольном свете любое нарушение непрерыв-

ности покрытия легко идентифицируется под микроскопом как белые точки (рис. 3). Одна или 2–3 маленькие белые точки допустимы и не нарушают надежность процесса.

Кроме того, на первом этапе производится количественный анализ общего осажденного  $MnO_2$  на диэлектрическом ламинате и стекловолокне.

Чтобы оценить качество электропроводного полимера, полученного на стадии катализа, используется измерение латерального (бокового) роста меди (ЛРМ) на специальном тестовом образце. Применяемый метод определяет количество наращенной электрохимической меди за заданное время и при заданной плотности тока (5 мин при 2 А/дм<sup>2</sup>). Когда латеральный рост меди снижается до 2 мм/мин, наступает время приготовить новый каталитический раствор.

Следует также упомянуть, что латеральный рост меди зависит не только от электропроводности полимера, но и тесно связан с химическим составом ванны гальванического меднения. Процессы блестящего сернокислого меднения с высоким содержанием добавок могут давать рост меди на 30% ниже по сравнению с матовым меднением, производимым в продуктах с меньшим содержанием органических добавок, например Cuprostar LP-1. Самая большая скорость латерального осаждения меди достигается в недавно разработанном Cuprostar flash plating процессе. (Примерно на 30% больше, чем в процессе



**Рис. 4.** а) Тестовые образцы до и после гальванического меднения; б) изменение электропроводности полимера по мере старения ванны (Cuprostar LP-1, 2 мин при 2 А/дм<sup>2</sup>)

матовой добавки меди Suprostar LP-1.) Процесс Envision совместим с разными процессами гальванического меднения из кислых электролитов, но, тем не менее, оптимизация для еще более быстрого осаждения полезна.

### Заключение

Envision HDI — значительно менее затратный процесс, чем химическое меднение или любой другой альтернативный процесс прямой металлизации, и в то же время обеспечивает самую высокую надежность благодаря своей селективности. Envision HDI на сегодня не только самый короткий по времени про-

цесс, обеспечивающий электропроводность перед гальваническим меднением, но и наиболее безопасный для окружающей среды. Контроль процесса очень простой, и его основная концепция, как описано в этой статье, — обеспечить надежность и качество. Для каждого этапа процесса прямой металлизации Envision HDI осуществляется простой мониторинг с помощью стандартных аналитических процедур, позволяющих поддерживать рабочие условия в пределах оптимального диапазона. Помимо контроля рабочего режима на каждом этапе, качество на выходе после каждого из этих этапов контролируется с помощью второго комплекса процедур, при вы-

полнении которых стоит задача — убедиться в том, что цель работы каждого отдельного этапа достигнута, и, таким образом, обеспечено максимальное качество.

### Литература

1. Ormerod D. Environmental Challenges to Conventional PTH Metallization — A Time for Change? To be published at CPCA Autoum Forum 2008.
2. Stafstrom E. Utilizing Conductive Polymers To Improve HDI Yields. Circuitree, Oct. 2004.
3. Envision HDI Quality Manual Enthone Inc. Sept. 2008.