

Повышение адгезии слоев многослойных печатных плат путем модификации поверхности с органометаллическим покрытием

В этом году Санкт-Петербургскому центру «ЭЛМА» исполняется 20 лет. Созданный как предприятие по разработке новых технологий, концентратов химических растворов и оборудования в области производства печатных плат, центр за эти годы разработал практически весь комплекс химических растворов и электролитов для изготовления двусторонних и многослойных печатных плат и потому хорошо знаком многим заводским специалистам-технологам. Разработанные технологические процессы соответствуют мировому уровню и успешно конкурируют с аналогичными процессами ведущих зарубежных фирм. Технологическая поддержка своих разработок отличается квалифицированной помощью и оценкой, а в лаборатории предприятия можно провести уточненный анализ растворов и электролитов, определить причину возникших проблем в производстве.

Валентин Терешкин,
к. т. н
Лилия Григорьева

info@elmaru.com

Представляем новую разработку СПбЦ «ЭЛМА» — технологический процесс УСАД-1100, решающий одну из важнейших проблем в процессе изготовления многослойных печатных плат — обеспечение высокой прочности сцепления внутренних слоев со стеклотканью, определяющей термическую стойкость и надежность МПП.

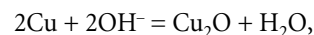
Как известно, адгезионные свойства полимеров и металлов определяются, в первую очередь, физико-химическим состоянием поверхностных слоев, то есть типом и степенью шероховатости поверхности меди и типом и толщиной наносимого на нее покрытия. Однако не всякая шероховатость обеспечивает адгезию меди со стеклотканью. Например, пескоструйная обработка тоже создает шероховатость, но прочность сцепления при этом невысокая. Хорошая адгезия меди начинается тогда, когда ее поверхности придают микрошероховатость, которую можно увидеть при увеличении $\times 5000$ и выше. При микрошероховатости на адгезию влияют такие факторы, как расстояние между пиками, расстояние от пика до впадины, геометрическая форма самого пика [1]. Естественно, на адгезию меди со стеклотканью влияют и свойства самой стеклоткани. Смола с большой текучестью легче будет заполнять шероховатую поверхность, в то время как низкие параметры текучести, возможно, не обеспечат полное заполнение межпиковых расстояний на всю глубину впадины, что может вызвать проблемы, которые проявятся на многослойной плате в виде недопрессовок.

Для придания поверхности микрошероховатости используют химические методы обработки.

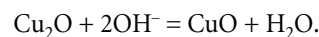
Оксидирование меди

Этот метод широко используется российскими предприятиями. В качестве окислителя меди применяется хлорит натрия — NaClO_2 либо пероксисульфат натрия — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в щелочной среде. Другие окислители — хлорат калия KClO_3 , перманганат калия KMnO_4 — не обладают достаточной оксидирующей способностью для образования черных оксидных покрытий, а такие окислители, как перкарбонат и перборат калия, действуют весьма энергично и самопроизвольно разлагаются в щелочном растворе с выделением кислорода, вследствие чего оксидирующая ванна быстро истощается. Хлорит натрия, в отличие от персульфата натрия, в щелочной среде даже при высоких температурах (свыше 90°C) медленно самопроизвольно разлагается. Второй особенностью хлорита натрия как окислителя является высокое содержание в нем кислорода, участвующего в процессе оксидирования, что придает ему преимуществу высококонцентрированного окислителя.

Электрохимическое окисление меди в щелочной среде происходит в две стадии. На первой стадии образуется закись меди:



которая претерпевает дальнейшее превращение в условиях избытка окислителя:



В результате окисления меди происходит увеличение удельной поверхности.

В зависимости от условий оксидирования — температуры, концентрации щелочи и окислителя, скорости перемешивания раствора — на поверхности меди могут быть получены как весьма тонкие, так и сравнительно толстые пленки, сообщающие поверхности металла широкую гамму цветов, от красного до глубокого черного.

Окисление в щелочном хлоритном растворе

Можно выделить три области формирования оксидного покрытия:

- «Коричневое» оксидирование, осуществляемое при низких концентрациях щелочи и температуре 40...80 °С. При этом образуется оксидное покрытие с высоким содержанием закиси меди Cu₂O с октаэдрической структурой кристаллов. Пленки характеризуются низкой удельной поверхностной плотностью (10–20 мг/дм²).
- «Черно-коричневое» оксидное покрытие, которое появляется при средних концентрациях щелочи с удельной поверхностностью 40–80 мг/дм² при температуре ванны 60...80 °С.
- «Черное» оксидирование, осуществляемое при высоких концентрациях щелочи и температуре 80...100 °С. Образующееся оксидное покрытие состоит из иглообразных кристаллитов CuO и характеризуется высокой удельной поверхностной плотностью (100 мг/дм²).

Таким образом, наиболее развитую поверхность имеет «черное» оксидное покрытие, осаждаемое при высоких концентрациях щелочи и высокой температуре — 90 °С.

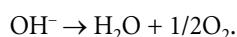
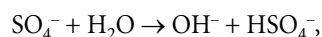
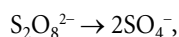
Естественно, применение таких агрессивных режимов отрицательно сказывается на состоянии самого диэлектрика: возникают деформации линейных размеров, что приводит к браку по несовмещению слоев МПП. Кроме того, применение хлорита натрия в производстве требует особого внимания с точки зрения его опасности, поскольку, являясь сильным окислителем, он легко вступает в реакцию с рядом соединений, вызывая взрывную реакцию. Это накладывает определенные ограничения на его применение.

Таблица 1. Влияние состава раствора на формирование «черного» оксида

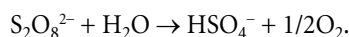
Содержание щелочи, г/л	Содержание окислителя, г/л				
	30	20	15	10	5
5	Черно-коричневый				
10	Черно-коричневый				
20	Коричневый				
30	Коричневый			Черно-коричневый	
40	Коричневый		Черно-коричневый	Черный	Черный
50	Черно-коричневый	Черно-коричневый	Черный	Черный	
60	Черно-коричневый	Черный	Черный	Черный	

Окисление в щелочном персульфатном растворе

В исследованиях [2] установлено, что в ряду персульфатов наиболее стабильной солью является персульфат натрия, несколько менее устойчив персульфат калия, тогда как персульфат аммония разлагается уже при комнатной температуре, особенно при наличии прямого солнечного освещения. Распад персульфатов в водном растворе протекает по следующей схеме:



В обобщенном виде процесс разложения персульфатов имеет вид:



Из чего следует, что персульфат разлагается с образованием сульфатных ион-радикалов, причем источником выделяющегося кислорода является вода.

Поэтому щелочные оксидирующие ванны крайне неустойчивы и быстро истощаются. Основная масса окислителя разлагается с выделением кислорода и становится непригодной для производства. Скорость разложения изменяется при изменении концентрации щелочи, температуры и времени обработки. Путем определения начальной и конечной концентрации щелочи мы установили, что скорость разложения персульфата натрия

резко возрастает при повышении концентрации щелочи выше 60 г/л.

В результате проведенной работы по оксидированию медной фольги при различных концентрациях щелочи и персульфата калия (натрия) было установлено, что область «черного» оксидирования наблюдается при соотношении окислитель/щелочь от 1:3 до 1:8 [3]. При соотношении окислитель/щелочь от 1:2 до 1:3 образуются покрытия от черно-коричневого до черного цветов. В области соотношений окислитель/щелочь от 2:1 до 1:2 образуются коричневые покрытия различных оттенков. Температура оксидирования оказывает меньшее влияние на область формирования «черного» и «коричневого» оксидов: установленные зависимости наблюдались при снижении температуры оксидирования с 65 до 50 °С. При температуре ниже 50 °С область формирования «черного» оксида сужалась до соотношений окислитель/щелочь от 1:5 до 1:10. Полученные результаты систематизированы в таблице 1.

Микроструктура получаемых покрытий представлена на рис. 1.

На фотографиях (рис. 1) видно, что образующаяся структура состоит из игловидных кристаллитов окиси меди, присутствуют и плоские кристаллиты закиси меди. Причем характеристики оксидного покрытия — кристаллическая структура, толщина, соотношение Cu₂O/CuO — меняются и зависят от изменения времени обработки, температуры и концентрации щелочи и окислителя, а также объема пропущенных заготовок слоев МПП.

Таким образом, в процессе персульфатного оксидирования мы имеем дело с постоянно

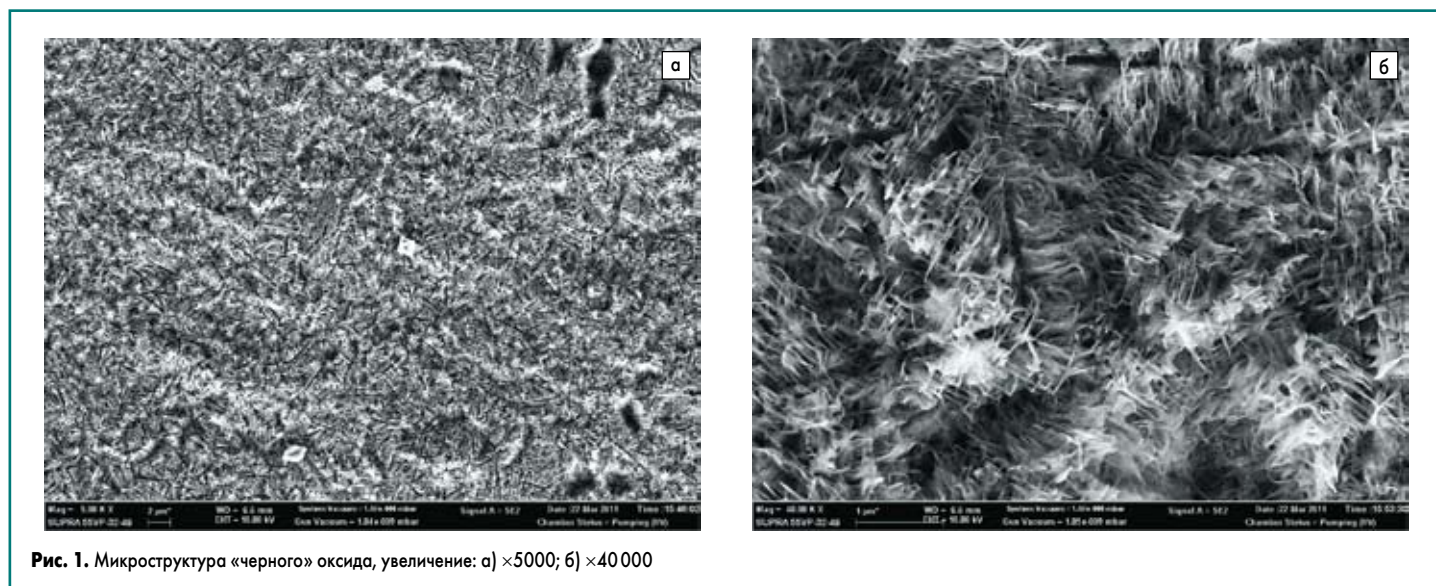


Рис. 1. Микроструктура «черного» оксида, увеличение: а) ×5000; б) ×40000

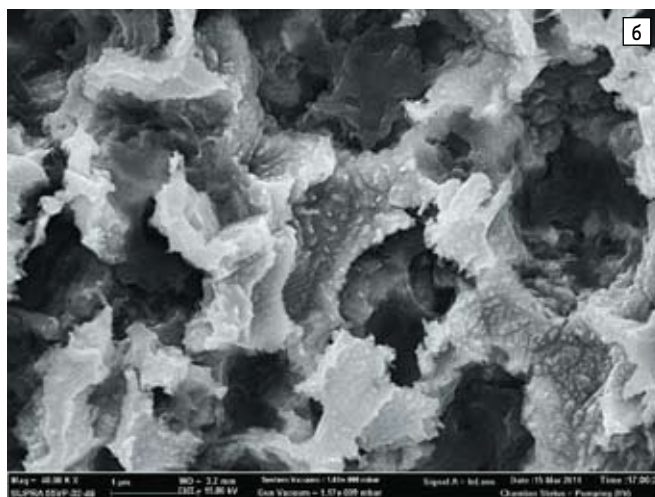
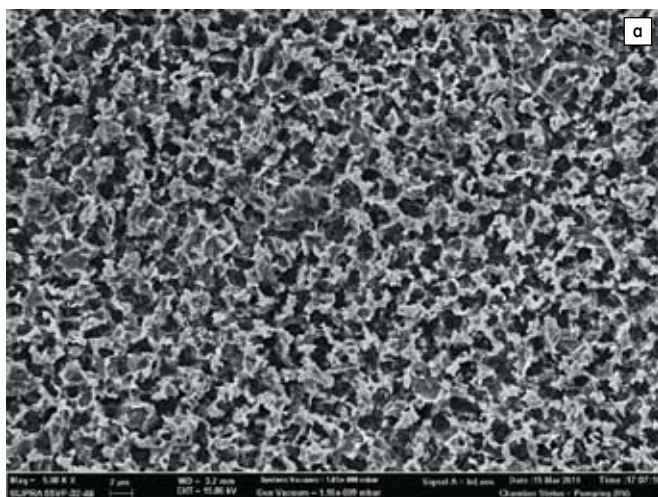


Рис. 2. Микроструктура УСАД-1100, увеличение: а) $\times 5000$; б) $\times 40000$

изменяющейся кристаллической структурой, зависящей от перечисленных факторов. При изменяющихся параметрах концентрации ванны возможно образование иглообразных кристаллов с большой высотой пика, которые способны обламываться при высоких температуре и давлении в процессе прессования, что может привести к замыканиям на внутреннем слое МПП. Еще одним существенным недостатком оксидного покрытия является то, что под воздействием кислот, особенно солянокислых, оно легко восстанавливается до металлической меди, что становится причиной образования так называемых «розовых колец» вокруг отверстий МПП. «Розовое кольцо» распознается как кольцевой дефект в виде расклинивающейся пустоты и хорошо просматривается на микрошлифе в форме растрескивания между медным внутренним слоем и близлежащим слоем смолы платы из-за воздействия кислых растворов на слой «черного» или «коричневого» оксида.

Вот почему встал вопрос о создании альтернативных способов получения микрошероховатости медной поверхности, исключающих оксидное покрытие.

Альтернативные методы создания микрошероховатости медного покрытия на внутренних слоях МПП

Патентом США [4] описывается процесс создания микрошероховатости внутренних слоев МПП, при котором поверхность меди, покрытая «черным» оксидом, обрабатывается восстанавливающим раствором для превращения черного оксидного покрытия в медное, которое дальше пассивируется органическим составом. Такая дополнительная операция — дорогостоящая. К тому же при этом сохраняется структура и микрошероховатость «черного» оксида.

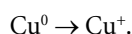
В последние годы несколько зарубежных фирм разработали технологические процессы, известные под фирменными названиями BondFilm, Circubond, SealBond и др., с модифицированной поверхностью, покрытой органическим составом. Травление меди и нанесение органического покрытия при этом производится одновременно в одной ванне.

Результаты применения этих процессов на внутреннем рынке России показали их эффективность, поэтому была поставлена задача разработки отечественного аналога, не уступающего по физико-химическим и технологическим параметрам.

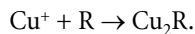
Процесс УСАД-1100 — новая разработка СПБЦ «ЭЛМА»

В Санкт-Петербургском центре «ЭЛМА» разработан процесс усиления адгезии внутренних слоев МПП УСАД-1100, принципиально отличающийся от процесса оксидирования: микрошероховатость создается за счет травления меди с одновременным осаждением органического покрытия. Причем микротравление происходит как по всей поверхности, так и селективно по границе зерен меди, что существенно увеличивает удельную поверхность.

Процесс травления меди происходит в одну стадию:



Образующаяся Cu^+ присоединяет органическую молекулу:



В результате образуется органометаллическое соединение, которое защищает медь от воздействия кислоты, тем самым решается проблема исключения «розовых колец» вокруг металлизированных отверстий МПП. Другим достоинством этого покрытия является его способность образовывать химические связи со смолой стеклоткани во время прессования, что способствует повышению адгезии между внутренними слоями МПП.

На рис. 2 представлены РЭМ-снимки медной поверхности, обработанной по процессу УСАД-1100.

Как видно на представленных РЭМ-фотографиях, структура резко отличается от «черного» оксида. В отличие от процесса оксидирования медная подложка имеет высокоразвитую поверхность, что создает благоприятные условия для образования прочного «замка» в систе-

ме «медь — смола стеклоткани» и обеспечения высокой физической адгезии. Органический слой, применяемый в технологическом процессе УСАД-1100, не виден на РЭМ-фотографии, однако подтверждается химическими методами анализа. Присутствующий органический слой образуется на молекулярном уровне и действует как усилитель химических связей с медной подложкой и смолой стеклоткани.

Для оценки полученных результатов были проведены дополнительные сравнительные исследования аналогичных современных импортных методов обработки поверхности для усиления адгезии перед прессованием, в частности SealBond компании Alfachimici С.р.А. [5].

Как видно на приведенных фотографиях микроструктур, среди методов обработки поверхности меди по различным технологиям наиболее близкими оказались УСАД-1100 и SealBond. В обоих случаях наблюдается высокоразвитая поверхность, однако УСАД-1100 обеспечивает более регулярную и развитую структуру, что в конечном результате должно обеспечить большее сцепление обработанной медной фольги рисунка схемы слоя МПП со смолой в процессе прессования. Испытания ряда образцов на усилие отрыва медной фольги, выполненные по приведенным технологиям, подтвердили наши выводы. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Сейчас технологический процесс УСАД-1100 проходит активную фазу внедрения на ряде предприятий, и можно с уверенностью назвать его преимущества:

1. Отсутствует температурное воздействие на слой МПП и усадка диэлектрика.
2. Повышение качества МПП за счет увеличения адгезии меди к смоле стеклоткани на внутренних слоях.

Таблица 2. Прочность сцепления внутренних слоев, обработанных по процессам «черный» оксид, SealBond, УСАД-1100

Наименование процесса (фирма)	Усилие на отрыв, Н/мм
«Черный» оксид (СПБЦ «ЭЛМА»)	1–1,1
SealBond (Alfachimici С.р.А.)	1,15–1,25
УСАД-1100 (СПБЦ «ЭЛМА»)	1,2–1,3

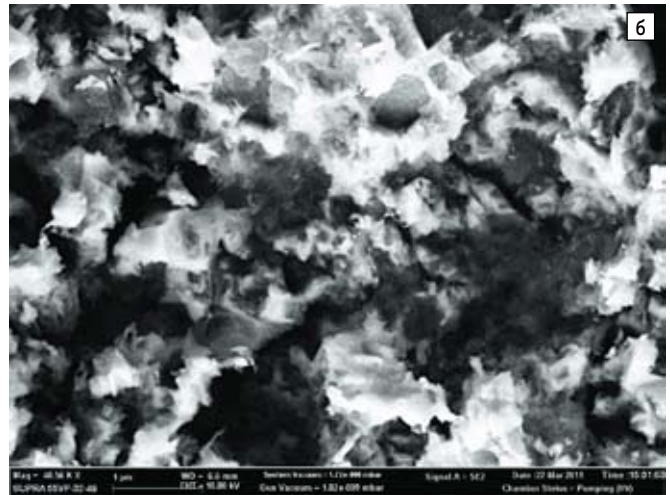
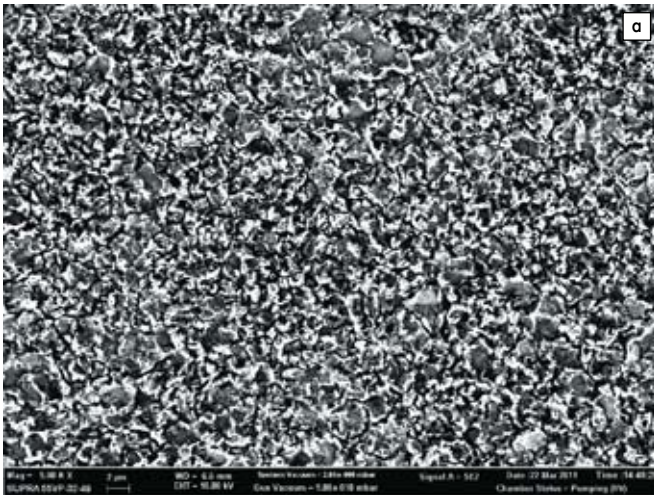


Рис. 3. Микроструктура SealBond, увеличение: а) $\times 5000$; б) $\times 40000$



Рис. 4. Автооператорная линия «Элгамет» для обработки слоев МПП в кассетах

Необходимо также отметить, что данный процесс усиления адгезии можно с успехом применять в качестве подготовки поверхности перед нанесением защитной маски. В этом случае кроме увеличения стойкости защитной маски в процессе термоудара при горячем лужении и последующей пайки при сборке элементов увеличивается стойкость к высокотемпературным процессам химического никелирования и иммерсионного золочения.

Существует несколько способов применения процесса УСАД-1100:

- горизонтальные конвейерные линии с погружным модулем основной обработки;
- вертикальные линии с погружением в ванны (автоматические автооператорные или полуавтоматические с механизированным перемещением).

На рис. 4 представлена автоматическая автооператорная линия «Элгамет» для обработки слоев МПП в кассетах. Производительность этой модели линии «Элгамет» — не менее 3 м² заготовок слоев МПП при общих габаритах линии 5000×1500×2200 мм.

Литература

1. Carana M. Building Strong Bond. Rockwood, 2003.
2. Патент США № 5,861,076.
3. Грилихес С. Я. Оксидирование и фосфатирование металлов. Л.: Машиностроение, 1985.
4. Сборник технических материалов СПбЦ «ЭЛМА», 2008.
5. Сборник технических материалов Alfachimici С. р.А., 2005.

3. Исключение проблемы образования «розовых колец».
4. Сокращение времени технологического процесса, повышение производительности оборудования.
5. Повышение стабильности процесса во времени.