

Применение плазмохимической обработки в производстве печатных плат

В настоящее время одной из приоритетных задач для большинства производителей печатных плат является освоение процесса изготовления гибко-жестких ПП. Применение в их конструкции полиимидных материалов вынуждает технологов искать альтернативу стандартным методам очистки отверстий перед металлизацией. В качестве гарантированного способа подготовки отверстий к данной операции используется плазмохимическое травление, которое до сих пор остается актуальным и эффективным инструментом. В статье подробно описаны физико-химические основы процесса плазмохимического травления и на примере производства АО «НИЦЭВТ» рассмотрена эффективность его применения при изготовлении гибко-жестких печатных плат.

Сергей Пусторнаков
Александр Пахнин

Введение

При производстве многослойных печатных плат (МПП) из стеклотекстолита традиционным методом, позволяющим очистить отверстия от наволакивания смолы с торцов внутренних слоев перед металлизацией, является обработка в растворах на основе перманганатов. Однако для гибко-жестких МПП, выполненных с применением акриловых адгезивов и полиимидов, данный метод абсолютно непригоден. Щелочной раствор перманганата калия сильно вытравливает акриловый адгезив, что в свою очередь приводит к проблемам при дальнейшей металлизации и снижению надежности трансверсальных межслойных соединений, к тому же образовавшееся при сверлении полиимидное наволакивание химически стойко к растворам перманганатов. Наиболее эффективным способом очистки отверстий перед процессом металлизации, пригодным для полиимидных гибких материалов с акриловым адгезивом, является плазмохимическое травление.

Плазма как состояние вещества

Плазма — состояние вещества, характеризующееся высокой степенью ионизации и равенством концентраций положительных и отрицательных зарядов. В газовом разряде в стационарном состоянии она поддерживается за счет внешнего электрического поля, энергия которого расходуется на ионизацию газа. Плазма в общем случае состоит из электронов, ионов и нейтральных частиц — атомов и/или молекул (радикалов). Плазму нельзя представлять как механическую смесь компонентов — все частицы находятся в непрерывном взаимодействии друг с другом, и плазма в целом обладает специфическими свойствами, которые вовсе не присущи отдельным ее составляющим. В технологии микроэлектроники

наиболее часто применяется неизотермическая плазма, а именно неравновесная низкотемпературная газоразрядная плазма пониженного давления.

Плазмохимическое травление

Любые эффекты взаимодействия плазмы с обрабатываемой поверхностью формируются под влиянием потоков на эту поверхность активных частиц плазмы, под которыми следует понимать любые частицы, не характерные для данного газа в нормальных условиях, но образующиеся и существующие непосредственно в условиях плазмы. В качестве активных частиц плазмы могут выступать:

- 1) свободные атомы и радикалы в основном и возбужденном состоянии;
- 2) колебательно- и электронно-возбужденные молекулы;
- 3) положительные и отрицательные ионы;
- 4) электроны и кванты собственного УФ-излучения плазмы.

Вклад этих частиц в плазмохимическое травление различен: химически активные частицы, то есть свободные атомы и радикалы, вступают в химическую реакцию с поверхностными атомами материалов и удаляют поверхностные слои в результате образования летучих продуктов реакции, а электроны и ионы активируют эту реакцию, увеличивая скорость травления. Активирующее воздействие ионов и электронов определяется энергией, с которой они бомбардируют обрабатываемую поверхность. Перефразируя вышесказанное, отметим, что ионно-электронная бомбардировка создает физический механизм травления. Варианты применения плазмохимической обработки в зависимости от используемых газовых смесей изложены в таблице.

В процессе плазмохимического травления преобладающее количество активных частиц составляют

свободные радикалы, которые и представляют собой главный источник реакционной способности плазмы. Число ионов, участвующих в процессе, пренебрежимо мало по сравнению с числом радикалов, следовательно, процесс протекает по радикальному механизму. Активные частицы создаются в основном за счет ионизации ($AB+e \rightarrow AB^++2e$) и диссоциации ($AB+e \rightarrow A+B+e$). Процесс ионизации заключается в отрыве от атома или молекулы одного из валентных электронов, приводя к образованию «вторичного» электрона и положительного иона. Диссоциация представляет собой процесс фрагментации молекулярных компонентов плазмы с образованием свободных атомов и/или радикалов — ненасыщенных многоатомных частиц. В низкотемпературной плазме степень ионизации обычно не превышает десятых долей процента, тогда как степень диссоциации, определяющая концентрацию нейтральных химически активных частиц, достигает нескольких десятков процентов. Основным механизмом ионизации и диссоциации в условиях неравновесной низкотемпературной газоразрядной плазмы являются процессы под действием электронного удара.

Соотношение вкладов химического и физического механизмов при травлении в каждом конкретном случае определяется составом рабочего газа, подводимой мощностью, давлением рабочего газа, типом и геометрией реактора. При плазмохимической обработке печатных плат наиболее эффектививность показала смесь кислорода и тетрафторметана CF_4 (хладон 14). Общие недостатки хладонов — возможность образования токсичных продуктов в процессе травления, склонность к полимеризации, возможность образования элементарного углерода на обрабатываемой поверхности (для простых хладонов). Для подавления двух последних эффектов в рабочий газ добавляют кислород. При добавлении O_2 в плазму CF_4 (рис. 1) кислород насыщает радикалы CF_x (путем перевода в оксифториды CF_xO_y), предотвращая их рекомбинацию с атомами фтора и тем самым увеличивая концентрацию химически активных частиц в плазме. Этот же механизм приводит и к подавлению

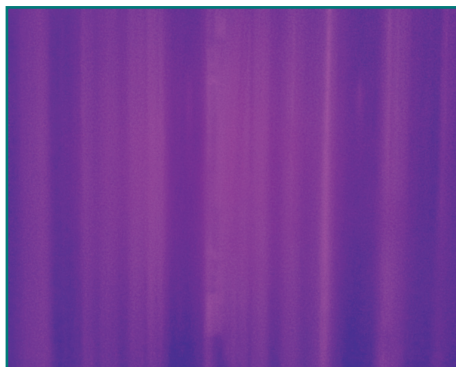


Рис. 1. Плазма в среде CF_4/O_2

полимеризации ненасыщенных продуктов распада исходных молекул на стенках реактора и поверхности обрабатываемого материала. Во-вторых, кислород способствует газификации углерода, предотвращая высаживание твердых нелетучих соединений. Увеличение подводимой мощности приводит к росту скорости травления, что обусловлено соответствующим влиянием мощности на скорость генерации как нейтральных химически активных частиц, так и ионов. Важной особенностью оборудования плазмохимической обработки является конфигурация рабочей камеры с расположением электродов, а также впускных и выпускных клапанов. Как правило, параллельно расположенные группы электродов позволяют минимизировать неравномерность травления по всему объему такой камеры (рис. 2).

Отметим еще один важный аспект, связанный с травлением. Как известно, органические материалы травятся в кислородсодержащей плазме, и основной активной частицей, обеспечивающей травление, является атомарный кислород. При действии плазмы кислорода на полимеры в ней проявляются газообразные продукты травления — CO_2 , CO , которые неизбежно изменяют физическое состояние плазмы. Значит, должны измениться и скорости образования атомов кислорода и скорости травления. Как изменится скорость — заранее предсказать довольно трудно. Так, научные исследования влияния специально вводимых в кислород добавок показали, что появление

молекул CO уменьшает скорость травления, тогда как добавки CO_2 в концентрациях, соизмеримых с концентрацией атомов кислорода, не меняют скорости травления. Степень влияния определяется мольной долей продукта в плазме и его видом. Мольная доля, в свою очередь, зависит от скорости травления, размеров травящего покрытия и от скорости откачки. Экспериментально обычно происходит уменьшение скорости травления с ростом площади образца — наблюдается проявление «загрузочного эффекта». Из-за подобного эффекта надо с осторожностью относиться к данным о скоростях травления, полученным в разных работах.

Принцип действия

В настоящее время в АО «НИЦЭВТ» в производстве печатных плат для реализации ряда технологических задач используется установка плазмохимической обработки пониженного давления Technics Plasma GmbH 3067-E. В общем случае принцип действия подобных установок состоит из трех основных этапов (рис. 3):

1. Создание вакуума порядка 0,2–0,3 мбар. Достижение рабочей температуры за счет разогрева рабочей камеры в среде азота.
2. Образование тлеющего разряда посредством плазмообразующих газов (Ar, CF_4, O_2) и высокочастотного генератора. Различают несколько типов генераторов в зависимости от частоты: 40 кГц (LF-Low frequency), 13,56 МГц (RF-Radio frequency), 2,45 ГГц (MW-Microwave). Следует обратить внимание, что увеличение частоты электромагнитного поля приводит к повышению разогрева диэлектрика в процессе обработки за счет диэлектрических потерь. В зависимости от поставленных задач данный этап может состоять из нескольких стадий. Стандартный режим обработки печатных плат для подготовки отверстий перед металлизацией состоит из двух стадий:
 - 1-я стадия: CF_4+O_2 (20%+80%) — 15–25 мин; 2–2,5 кВт; 0,1–0,5 мбар;
 - 2-я стадия: O_2 (100%) — 10 мин; 2–2,5 кВт; 0,1–0,5 мбар.

Таблица. Варианты применения плазмохимической обработки в зависимости от используемых газовых смесей

Применение	Рабочая газовая смесь	Основной механизм процесса	Активные частицы	Примечание
Очистка поверхности	Ar	Физическая бомбардировка поверхности положительно заряженными ионами аргона: $Ar^++загрязнение \rightarrow$ летучее загрязнение	$Ar+e^- \rightarrow Ar^++2e^-$	Удаление окисных пленок
Активация поверхности	O_2	Химический процесс окисления нелетучих органических соединений: $O+organic \rightarrow CO_2+H_2O$	$O_2+e^- \rightarrow 2O+e^-$	Возможно окисление металлических поверхностей
Травление	CF_4+O_2	Химический процесс травления $CF_3+2O(+M) \rightarrow CF_3O_2+M$. Атомы обрабатываемого материала выступают в качестве катализатора реакции, в результате которой образуется радикал CF_3O_2 , который затем через ряд промежуточных превращений свободных оксифторидных радикалов распадается с освобождением свободного фтора.	$CF_4+e^- \rightarrow CF_3+F^-$ $F^-+e^- \rightarrow F+2e^-$ $O_2+e^- \rightarrow 2O+e^-$ $CF_3+O \rightarrow CF_2+OF$ Удаление углерода в виде летучих $CF_3+OF \rightarrow COF_2 \uparrow + 2F$ $CF_2+O \rightarrow COF_2 \uparrow$	В процессе образуются CO_2, HF

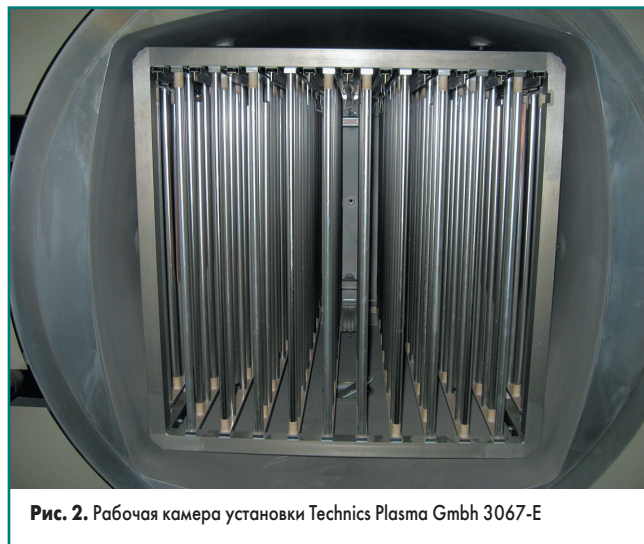
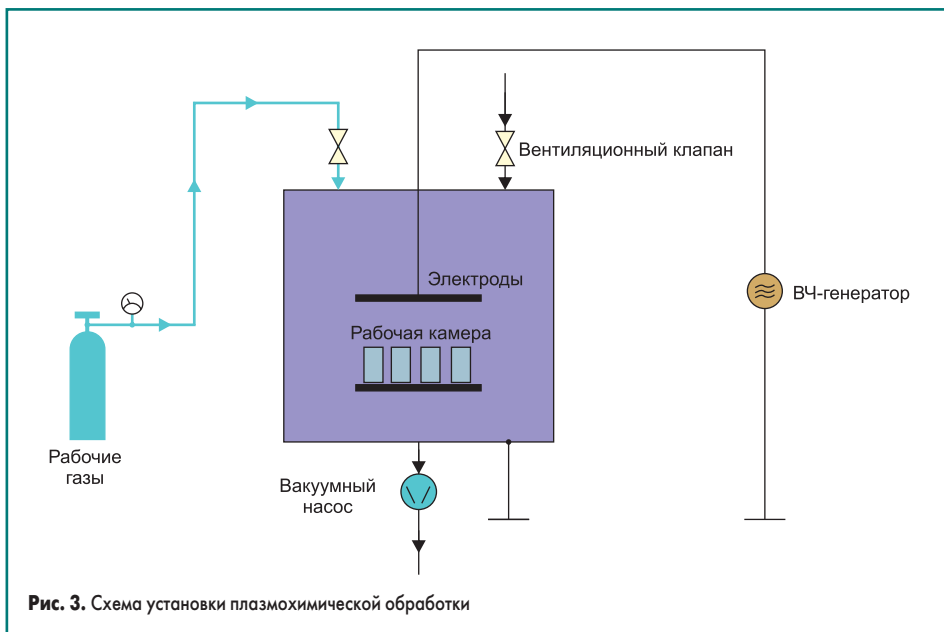


Рис. 2. Рабочая камера установки Technics Plasma GmbH 3067-E


Рис. 3. Схема установки плазмохимической обработки

Для понимания необходимости проведения второй стадии требуется более подробно остановиться на этом вопросе. При использовании полимерных материалов, в том числе полиимида, возникает проблема, связанная с удалением тефлоновых пленок после ионной бомбардировки, в результате которой происходят реакции замещения атомов водорода в цепи полимера на атомы фтора. Для решения этой задачи используют кислородсодержащую плазму.

3. Продувка рабочей камеры сжатым воздухом.

Подбор режима плазмохимического травления

В процессе освоения технологии плазмохимической обработки на установке Technics Plasma GmbH 3067-E были проведены эксперименты по определению качества травления полимерных связующих диэлектрика в зависимости от состава смеси рабочих газов, времени обработки и подводимой мощности ВЧ-генератора. Кроме того, были подобраны оптимальные режимы обработки различных базовых материалов для изготовления ПП.

В качестве первоочередной решалась задача определения возможностей процесса по степени и равномерности травления на основании экспериментально полученных значений потери массы в процессе обработки. Измерения проводились путем взвешивания


Рис. 4. Позитивное травление

образцов на аналитических весах до и после плазмохимической обработки с промежуточной сушкой в печи. В качестве материала для образцов использовался стеклотекстолит FR-4, соответствующий IPC-4101C/21.

После получения данных по возможностям процесса был проведен ряд экспериментов по подбору оптимальных режимов обработки различных базовых материалов для изготовления многослойных печатных плат, в том числе гибко-жестких.

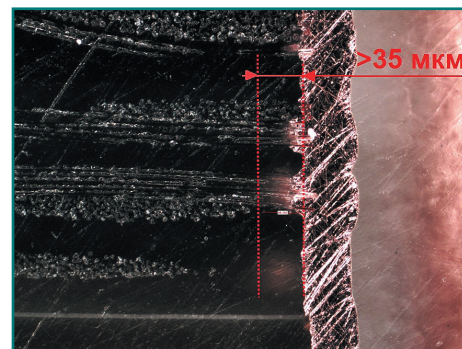
Суть экспериментов заключалась в прессовании тестовых печатных плат из различных базовых материалов и выполнении следующих технологических операций:

- сверление отверстий различных диаметров;
- плазмохимическая обработка;
- металлизация отверстий;
- изготовление микрошлифов и оценка качества обработки отверстий.

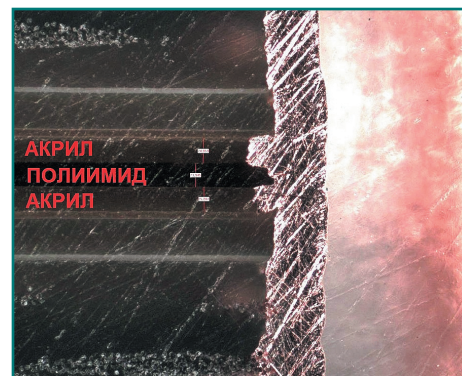
В процессе любой обработки отверстий перед металлизацией, плазмохимической или в перманганате калия, происходит удаление слоя диэлектрика со стенок отверстий. Причем если обработка в перманганате калия обеспечивает сьем диэлектрика толщиной до 1 мкм за один цикл, то плазмохимическая обработка практически не имеет ограничений по толщине слоя снимаемого материала. В связи с этим подбор режима плазмохимического травления должен вестись таким образом, чтобы не произошло излишнего сьема диэлектрика со стенок отверстий.

В соответствии с п. 3.1.5.1 IPC-A-600H сьем диэлектрика с оголением меди внутреннего слоя называется позитивным травлением, и оптимальная величина снимаемого слоя равна 13 мкм при допустимом диапазоне 5–80 мкм. В качестве примера приведен микрошлиф (рис. 4), на котором величина снимаемого слоя близка к рекомендованной и составляет 15 мкм. Многолетний опыт изготовления печатных плат в АО «НИЦЭВТ» показывает, что наличие позитивного травления величиной более 5 мкм — компромиссный вариант между требованием стандарта и надежностью изделия.

Также следует обратить внимание, что в процессе обработки печатных плат из материалов, армированных стекловолокном, помимо общего сьема диэлектрика со стенок отверстия происходит вытравливание полимерного связующего вдоль стеклянных волокон. Причем величина такого вытравливания на порядок превышает величину сьема диэлектрика со стенок. В процессе металлизации отверстий микропустоты, образовавшиеся вдоль стеклянных волокон, тоже покрываются медью за счет капиллярного эффекта. Чрезмерное вытравливание полимерного связующего вдоль стеклянных волокон приводит к снижению сопротивления изоляции между цепями, что отрицательно сказывается на надежности выпускаемой продукции. Помимо этого, при эксплуатации изделия в результате длительного воздействия атмосферной влаги на подобных участках может образовываться электролит, распространяющийся по микрокапиллярам вдоль границы раздела стекловолокно — полимерное связующее, приводящий к возникновению коротких замыканий. В соответствии с п. 3.3.13 IPC-A-600H величина вытравливания полимерного связующего вдоль стеклянных волокон не должна превышать 80 мкм для 3-го класса. В качестве иллюстрации приведена фотография микрошлифа (рис. 5), на котором величина вытравливания составляет 35–40 мкм.


Рис. 5. Вытравливание полимерного связующего вдоль стеклянных волокон, покрытое медью

При обработке гибко-жестких печатных плат необходимо учитывать, что акриловый адгезив, присутствующий в многослойной конструкции, вытравливается быстрее всех других материалов (рис. 6).


Рис. 6. Вытравливание акрилового адгезива в процессе плазмохимической обработки

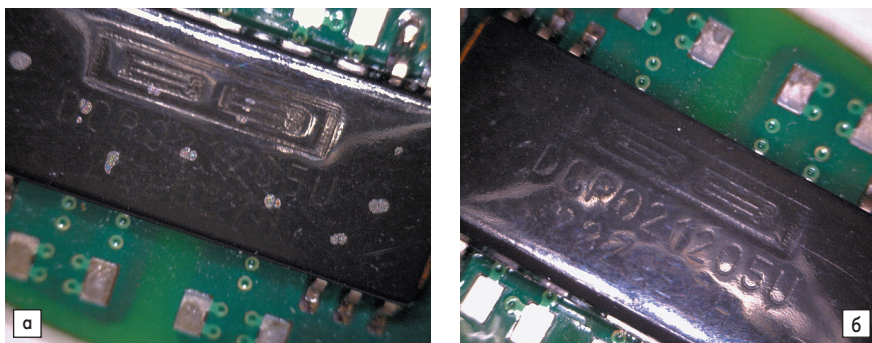


Рис. 7. Дефекты ВЗП:

а) в виде отслоений на корпусе микросхемы, не прошедшей предварительной плазмохимической очистки;
 б) отсутствие дефектов после предварительной плазмохимической очистки микросхемы

В результате проведенных экспериментов по подбору оптимальных режимов обработки материалов для изготовления многослойных печатных плат были подобраны и протестированы режимы плазмохимической обработки, обеспечивающие съем 3–5 мкм диэлектрика, для следующих материалов:

- стеклотекстолиты FR-4 и FR-4 High Tg;
- полиимиды DuPont Pyralux серий AP, FR и LF;
- СВЧ базовые материалы фирмы Arlon серии AD;
- СВЧ базовые материалы фирмы Rogers серий 3000 и 4000.

Следует отметить, что в процессе проведения экспериментов было обнаружено влияние положения образцов в рабочем объеме камеры на степень травления диэлектрика. Наиболее интенсивно травились образцы, расположенные в непосредственной близости от мест подачи рабочих газов в камеру.

Активация полимеров, очистка поверхностей

Некоторые полимерные материалы, например фторполимеры, обладают высокой химической инертностью, термической стойкостью, высокими диэлектрическими свойствами, однако имеют очень низкую поверхностную энергию, что приводит к низкой адгезионной способности таких поверхностей при нанесении органических и неорганических покрытий, а также при склейке.

В ряде случаев обработка в низкотемпературной плазме позволяет модифицировать свойства тонкого приповерхностного слоя полимера без изменения объемных свойств материала в целом. Этот процесс получил название плазмохимической модификации и реализуется в направлении активации поверхности полимера — изменения ее физико-химических свойств (химической активности, гидрофильности, адгезионной способности и др.) при обработке в плазме кислорода, азота и инертных газов. Бомбардировка поверхности полимера энергетическими атомами и приводит к образованию поверхностных радикалов. Эти радикалы, в свою очередь, взаимодействуют с активными частицами плазмы с образованием различных функциональных групп.

Состояние поверхности полимера, модифицированного в плазме, может изменяться во времени после прекращения обработки. Этот эффект называется процессом старения и зависит от времени хранения, структуры полимера, состава окружающей среды и температуры. Для полимеров, обработанных в плазме, эффект старения проявляется в увеличении краевого угла смачивания при хранении на воздухе.

Что касается очистки, то находящиеся на поверхности загрязнения, слабо связанные с поверхностью, под действием энергетических и химических факторов плазмы переводятся в газообразные соединения и удаляются

из реактора с потоком газа. В качестве примера подобного применения можно упомянуть разрешение технологической задачи в смежном сегменте производства. А именно при нанесении влагозащитных покрытий (ВЗП) на электронные модули (рис. 7). Лаки, применяемые для влагозащиты, очень требовательны к чистоте покрываемой поверхности, а электронные модули перед операцией нанесения ВЗП зачастую проходят длительные процедуры наладки, и привнесенные загрязнения в дальнейшем способны привести к отслоению лака. Предварительная плазмохимическая обработка поверхностей как отдельных компонентов, так и модуля в целом позволяет улучшить смачиваемость и повысить адгезию поверхности за счет удаления различного рода пленок и загрязнений и создания на поверхности микрошероховатости.

Заключение

Подводя итог вышеизложенному, отметим, что в условиях рыночной конкуренции современное производство не имеет права отставать от передовых решений в сфере технологий. Применение плазмохимической обработки в процессе изготовления печатных плат безусловно указывает на статус предприятия в целом и, главным образом, на возможность реализации сложных заказов.

Литература

1. Ефремов А. М., Светцов В. И., Рыбкин В. В. Вакуумно-плазменные процессы и технологии. Учеб. пособие. ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2006.
2. Григорьев Ф. И. Плазмохимическое и ионно-химическое травление в технологии микроэлектроники. Учеб. пособие. Московский государственный институт электроники и математики. М.: 2003.
3. Колесник В. П., Колесник В. В. Проектирование плазменных технологических установок / Курс лекций для высших технических учебных заведений. Киев, Милле-ниум, 2009.
4. Plasma technology. Diener electronic GmbH+ Co, 2007.