

Сравнительный анализ адгезионных слоев

Франц Галецкий, д.т.н., ИТМ и ВТ им. С.А. Лебедева; Илья Лейтес, зам. гл. инженера, ИТМ и ВТ им. С.А. Лебедева; Леонид Петров, нач. сектора, ИТМ и ВТ им. С.А. Лебедева; Евгения Николаева, к.х.н., ИТМ и ВТ им. С.А. Лебедева

повышения прочности сцепления внутренних слоев многослойных печатных плат (МПП) с материалом диэлектрика в течение ряда лет применяется процесс оксидирования медной поверхности. В последние годы появились альтернативные технологии получения адгезионных слоев, направленные на устранение проблем, связанных с оксидными слоями. На основании проведенного авторами исследования свойств оксидных и некоторых новых адгезионных слоев производители МПП могут сравнить их качественные и количественные характеристики и сделать практический вывод о целесообразности перехода на новую технологию.

Прочность сцепления поверхности медного рисунка схемы внутренних слоев с материалом диэлектрика при прессовании — одно из важнейших условий изготовления МПП.

Она определяется целым рядом факторов:

- материалом диэлектрика;
- качеством диэлектрика;
- режимом прессования;
- типом адгезионного слоя;
- режимом получения адгезионного слоя;
- качеством адгезионного слоя.

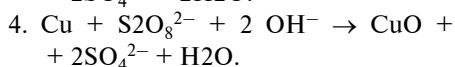
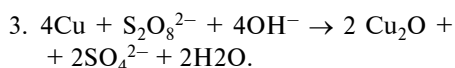
Для повышения прочности сцепления поверхности внутреннего слоя с материалом диэлектрика применяют операции, позволяющие различными путями увеличить удельную поверхность меди за счет развития микрорельефа.

При прессовании под воздействием температуры и давления расплавленная смола препрега затекает в углубления микрорельефа медной поверхности, обеспечивая после отверждения смолы получение единого монолита.

Хорошие результаты по увеличению удельной поверхности меди дает операция оксидирования, которую обычно проводят в щелочных растворах сильных окислителей, таких как хлорит натрия или персульфат калия [1–5].

И в тех и в других растворах в зависимости от глубины протекания процесса окисления медь может окисляться до оксида меди (I) красного цвета или до оксида меди (II) черного цвета:

1. $8\text{Cu} + \text{ClO}_2^- + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$.
2. $4\text{Cu} + \text{ClO}_2^- + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{CuO} + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$.



На практике оксидированная поверхность представляет собой смесь этих окислов. Соотношение красного и черного оксидов в смеси зависит от таких параметров, как температура, время обработки, соотношение окислительного и щелочного компонентов. Получаемый в результате цвет оксидированной поверхности будет различным (см. рис. 1).

Оксидные слои отличаются друг от друга не только окраской, но и следующими параметрами:

- толщина слоя;
- кристаллическая структура;
- адгезия к диэлектрику.

Кристаллическую структуру оксидных слоев, полученных из персульфатно-щелочного раствора на горизонтальной линии фирмы Schmid изучали с помощью электронного микроскопа JSM-5300 LV японской фирмы JEOL совместно со специалистами химического факультета МГУ.

В качестве образцов использовалась 35 мкм медная фольга марки ФМГАЦ Кыштымского металлургического завода.

Топография исходной поверхности блестящей стороны фольги показана на рис. 2а.

На рис. 2б, в, г представлены электронные микрофотографии соответственно бронзового, коричневого и черного оксидов при увеличении $\times 2000$. На фотографиях хорошо видно, что по мере углубления цвета оксида топография поверхности исходной медной фольги просматривается все хуже, что свидетельствует об увеличении толщины оксидного слоя.

На рис. 2д показана РЭМ-фотография черного оксида с перерожденными кристаллами. Визуально этот тип оксида не отличается от черного, но для него характерно явление ломкости кристаллов. Если потереть по поверхности такого оксида кусочком белой ткани, то она окрасится в черный цвет. Поэтому такой оксидный слой называется «черный мел». На фотографии хорошо видна рыхлая структура этого типа оксида. При прессовании кри-

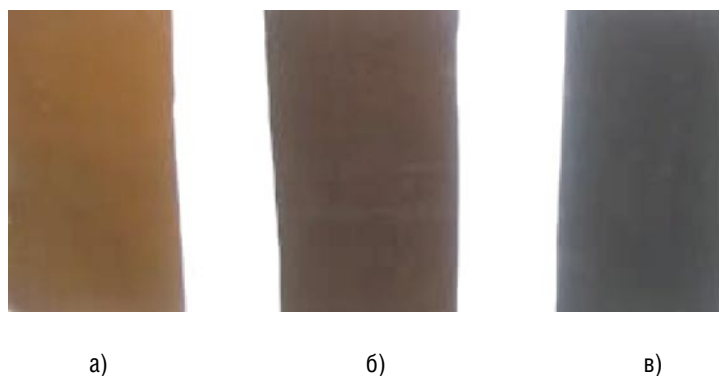


Рис. 1. Различия в цвете оксидных слоев: а) бронзовый оксид, б) коричневый оксид, в) черный оксид

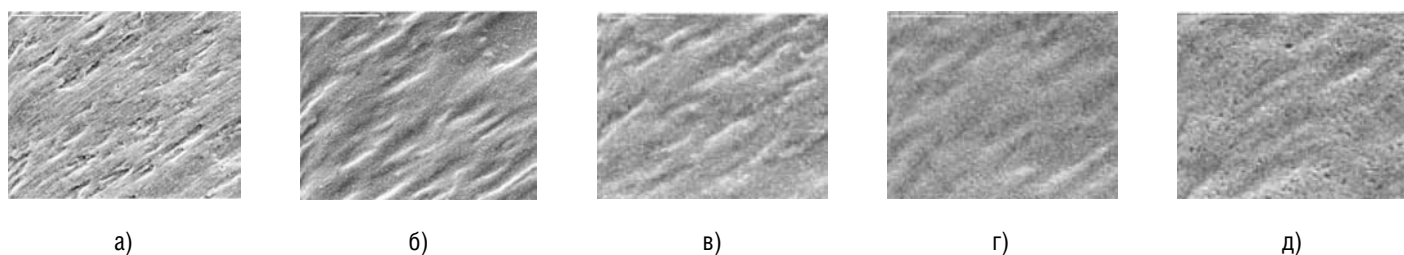


Рис. 2. РЭМ-фотографии поверхности образцов при увеличении 2000: а) исходная медная фольга, б) бронзовый оксид, в) коричневый оксид, г) черный оксид, д) черный оксид с перерожденными кристаллами

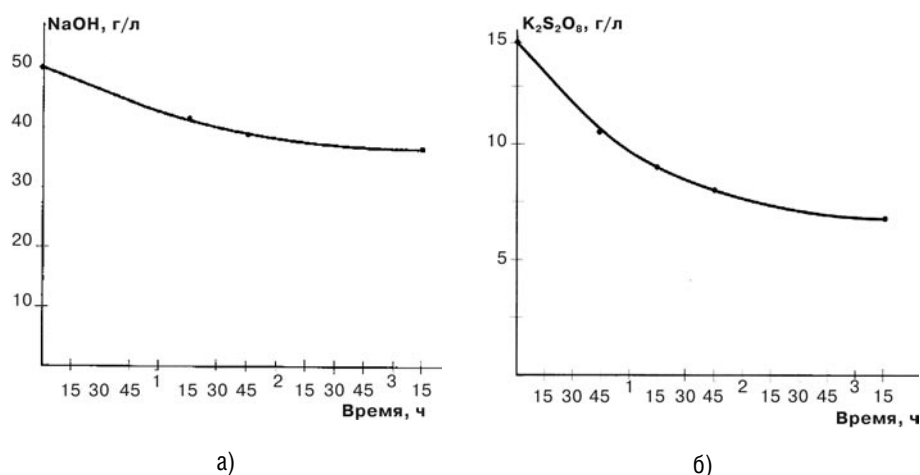


Рис. 3. Изменение концентрации основных компонентов в ванне оксидирования в зависимости от времени ($t = 60..65^{\circ}\text{C}$): а) NaOH, б) K₂S₂O₈

таллы такого оксидного слоя ломаются и плохо сцепляются со смолой препрега, что приводит к нарушениям связи между слоями.

При работе по режиму получения черного оксида мы не застрахованы от того, что при определенных соотношениях окислителя и щелочи в растворе не создадутся условия, благоприятные для образования оксида «черный мел».

На рисунке 3 показано, как происходит изменение концентрации NaOH и K₂S₂O₈ в растворе оксидирования при отсутствии слоев. Через 2 часа

после корректировки концентрация персульфата калия падает более, чем вдвое, т.е. на 50—60%. Концентрация же едкого натра снижается лишь на 25—30%. Таким образом, в ванне оксидирования создаются условия, способствующие образованию оксида типа «черный мел». Во время оксидирования заготовок слоев идет более интенсивный расход химикатов, и такие неблагоприятные соотношения компонентов могут образоваться значительно раньше.

На рисунке 4 продемонстрирована структура рассмотренных выше 4 ти-

пов оксида при увеличении $\times 15000$. Как видно на этих фотографиях, все типы оксида имеют столбчатую кристаллическую структуру, причем в ряду бронзовый — коричневый — черный — «черный мел», высота столбиков существенно увеличивается. Но одновременно с этим структура становится более рыхлой и менее равномерной. У оксида «черный мел» есть более плотные и менее плотные участки, а также «пятна», где совсем нет кристаллов оксида (см. рис. 4г).

Для оценки прочности сцепления оксидных слоев с материалом диэлектрика к оксидированным образцам медной фольги было припрессовано по 3 листа стеклоткани DURAVER E1080 фирмы ISOLA. Чтобы проследить влияние процесса полимеризации связующего в препреге, были использованы 2 рулона стеклоткани с разным сроком хранения. Один рулон был новый, а срок хранения другого рулона превышал 3 месяца.

Адгезионную прочность измеряли на адгезиометре АЭМ-2 методом отрыва полосок шириной 3 мм. Наибольшие значения зафиксированы у образцов коричневого оксида (см. табл. 1). Хорошо прослеживается влияние срока хранения рулона. Если он превышает 3 месяца, то текучесть смолы уже не удовлет-

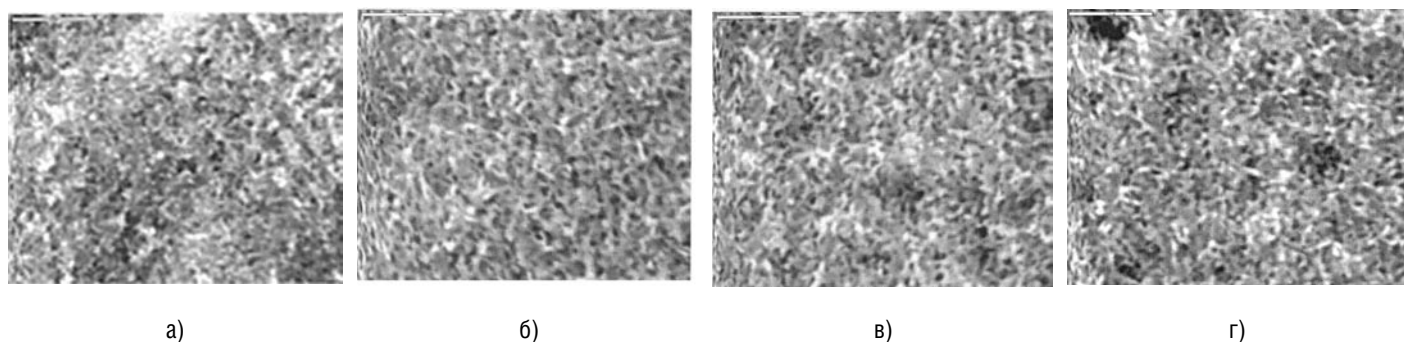


Рис. 4. РЭМ-фотографии поверхности образцов при увеличении 15000: а) бронзовый оксид, б) коричневый оксид, в) черный оксид, г) черный оксид с перерожденными кристаллами

воряет необходимым требованиям. Она оказывается недостаточной для того, чтобы смола смогла затечь между столбиками оксида. Остаются пустоты и, как следствие, сцепление оксида со смолой получается слабым. Отрыв полосок происходит по оксидному слою, а не по границе раздела. Если стеклоткань хорошего качества, с малым сроком хранения, то текучесть смолы достаточна, чтобы заполнить все впадины микро-рельефа оксидного слоя. Прочность связи в этом случае более высокая (см. табл. 1).

Образцы с оксидом «черный мел» имеют наименьшие значения адгезионной прочности. Причина в данном случае заключается как в ломкости кристаллов оксида и плохом их сцеплении со смолой препрега, так и в наличии микроучастков без оксидного слоя (см. рис. 4г). У этих образцов отрыв полосок также происходит по оксидному слою.

На прочность сцепления оксидированных внутренних слоев с материалом диэлектрика влияют температурные воздействия на этапах изготовления, ремонта и эксплуатации МПП. Это операции нанесения паяльной маски, сборки, горячего лужения, пайки, групповой инфракрасной пайки, пайки волной припоя, тепловые нагрузки на печатную плату при ее функционировании в готовом изделии.

По литературным данным [5], после термоудара (260°C, 10 с) адгезионная прочность оксидных слоев снижается. У черного оксида на 35%, а у коричневого оксида — на 17%.

В данной работе воздействие температуры на прочность сцепления оксидных слоев с материалом диэлектрика изучали путем погружения образцов с 3 мм полосками на 10 с в кремнийорганическую жидкость, нагретую до $260 \pm 2^\circ\text{C}$.

Таблица 1. Влияние степени полимеризации связующего в стеклоткани на прочность сцепления оксидных слоев с материалом диэлектрика

№ п/п	Тип оксида	Адгезионная прочность, г/3 мм	
		Старый рулон	Новый рулон
1	Бронзовый	130	200
2	Коричневый	165	240
3	Черный	155	210
4	Черный мел	120	165



Рис. 5. Сквозное отверстие МПП после сверления

Полученные результаты свидетельствуют о том, что адгезионная прочность всех типов оксидных слоев падает после термоудара на 30—76% (см. табл. 2). По интенсивности падения адгезионной прочности оксидные слои располагаются в следующий ряд: «черный мел» > бронзовый > черный > коричневый.

Еще одна проблема, которую могут создавать оксидные слои — это «эффект розового кольца» (Pink ring effect). Он проявляется уже на готовой плате, но возникает на операциях подготовки плат перед химической металлизацией. Кислые растворы предварительной обработки воздействуют на оксидные слои, выходящие в торец сквозного отверстия (см. рис. 5).

Если оксидный слой подтравливается, то вокруг отверстия образуется розовое кольцо — обнажившаяся медь (см. рис. 6). На готовой плате это выглядит как более светлая область вокруг контактной площадки (КП) по сравнению с темной оксидированной поверхностью. «Розовое кольцо» можно увидеть и на более глубоких слоях платы, если изготовить планарный шлиф. Поперечный шлиф не дает возможности увидеть подтрав оксидного слоя из-за его малой толщины (менее 1 мкм).

Таблица 2. Прочность сцепления оксидных слоев с материалом диэлектрика до и после термоудара

№ п/п	Тип оксида	Адгезионная прочность, г/3 мм		(F - F ¹)/F · 100, %
		До термоудара, F	После термоудара, F ¹	
1	Бронзовый	200	80	60,0
2	Коричневый	250	175	30,0
3	Черный	220	140	36,4
4	Черный мел	165	40	75,8

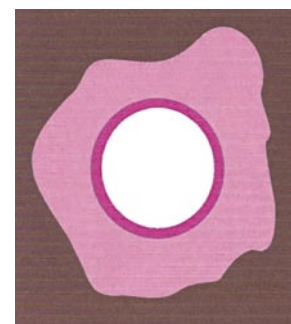


Рис. 6. Эффект розового кольца

Растворимость в кислотах различных типов оксидного слоя практически одинакова, однако за счет уменьшения толщины слоя возможность проникновения кислых растворов и, следовательно, вероятность появления «эффекта розового кольца» в ряду «черный мел» > черный > коричневый > бронзовый существенно снижается.

Следует отметить, что на возможность проникновения кислых растворов в значительной степени влияют операции сверления и прессования.

Неправильно подобранный режим прессования, а также, как было сказано выше, недостаточная текучесть смолы препрега могут приводить к нарушениям связи между оксидированной поверхностью внутреннего слоя и материалом диэлектрика, т.е. к появлению пустот между слоями. Если эти пустоты имеют выход в отверстия, то создается дополнительная возможность для проникновения кислых растворов и возникновения «эффекта розового кольца».

Некачественная сверловка отверстий может приводить к выкрашиванию смолы, граничащей с оксидированной медной поверхностью, что также способствует проникновению кислых растворов и появлению «эффекта розового кольца». В зарубежной

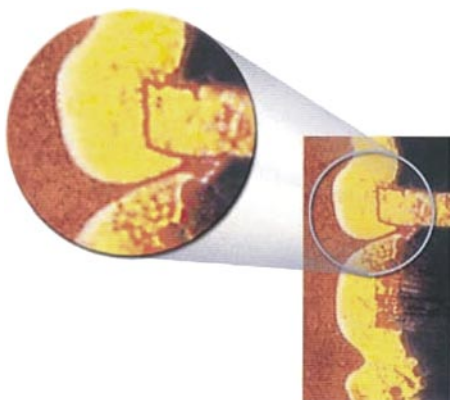
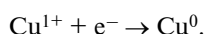
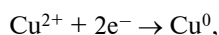


Рис. 7. Поперечный шлиф отверстия с дефектом wedge voids (клиновидные пустоты)

литературе этот вид дефекта, вызванный некачественной сверловкой, называется wedge voids — клиновидные пустоты. Поперечный шлиф отверс-

тия с этим видом дефекта показан на рисунке 7.

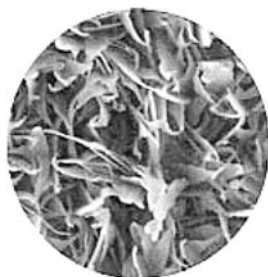
В последние годы ряд фирм J-KEM [6], Alfachimichi [7], Enthone [8], Atofech [9]) предложил пути модификации адгезионных слоев на основе оксидов меди, направленные на усиление их устойчивости в кислых растворах. Для этого, после стадии оксидирования применяют обработку в растворе восстановителя (Reducer), который переводит оксиды меди в металлическую медь:



При этом топография поверхности остается такой же хорошо развитой, как у оксидов меди (см. рис. 8).



а)



б)

Рис. 8. Топография медной поверхности до (а) и после (б) обработки оксидного слоя в растворе Multibond SR фирмы Atotech

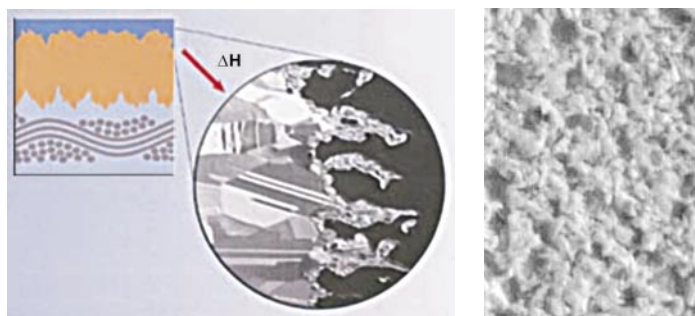


Рис. 9. Адгезионный слой, полученный по техпроцессу Bond Film фирмы Atotech



Рис. 10. Внешний вид адгезионных слоев: а) Circubond, б) Bond Film, в) Mec Etch Bond

Недостатком этого способа обработки оксидных слоев является возможность повторного окисления восстановленной меди под воздействием температуры и влаги. Т.е. опасность появления «эффекта розового кольца» полностью не исключается.

Поэтому наряду с модификацией оксидированных слоев в растворе восстановителя появились процессы [6—11], основанные на совершенно ином подходе к формированию адгезионного слоя, который создается не наращиванием микрорельефа на медной поверхности, а травлением меди по границам зерен кристаллов (см. рис. 9). Структурированная таким образом медная поверхность обрабатывается органическим антиоксидантом, образующим органометаллическое соединение с наружным слоем атомов меди, что также увеличивает сцепление со смолой в процессе прессования.

Для ознакомления с новыми адгезионными слоями были выбраны техпроцессы: Circubond фирмы Shipley (Великобритания), Bond Film фирмы Atofech (Германия) и Mec Etch Bond фирмы MEC (Бельгия). В последнем техпроцессе операции создания микрорельефа и обработка в органическом антиоксиданте разделены и проводятся в разных ваннах, что дает возможность оценить вклад органометаллического покрытия при формировании адгезионного слоя в прочность сцепления со смолой.

В качестве образцов были использованы 2 вида медной фольги: заводская 35-мкм фольга марки ФМГАЦ (Россия) и гальваническая 35-мкм фольга, полученная в ИТМ и ВТ на стальном носителе из электролита Electroposit 1300 фирмы Shipley (с плотной мелкокристаллической структурой меди).

Образцы обрабатывали по трем выбранным техпроцессам на предприятиях указанных выше фирм. Внешний вид адгезионных слоев представлен на рисунке 10. Для сравнения характеристик были также подготовлены образцы со следующими видами адгезионных слоев и подготовок поверхности меди: бронзовое оксидирование, коричневое оксидирование, пемзовая обработка, персульфатное микротравление, ше-

роховатая сторона заводской фольги марки ФМГАЦ (с заводским адгезионным покрытием).

Эксперименты по оценке адгезионной прочности подготовленных образцов проводили по той же методике, что и при изучении оксидных слоев. Результаты представлены в таблице 3.

В таблице 4 представлены результаты термовоздействия на прочность сцепления новых адгезионных слоев с материалом диэлектрика.

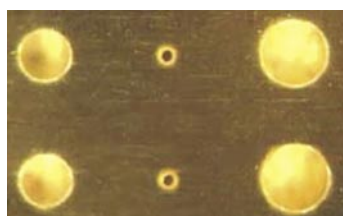
Как видно из таблицы 4, падение адгезионной прочности новых адгезионных слоев после температурного воздействия значительно меньше, чем у оксидных слоев и не превышает 16%.

Оценку устойчивости адгезионных слоев в растворах предварительной обработки плат перед химической металлизацией проводили следующим образом: к образцам фольги, обработанным по техпроцессам Circubond, Bond Film, Mec Etch Bond, бронзовый оксид и коричневый оксид припрессовали с обеих сторон по 5 листов стеклоткани марки DURAVER E 1080 фирмы ISOLA.

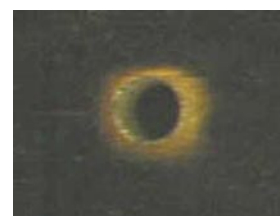
В полученных пакетах просверлили отверстия разных диаметров (от 0,4 до 1,3 мм). Пакеты с просверленными отверстиями обработали на линии химического меднения в растворах обезжиривания, кондиционирования, микро травления, преактивирования, активирования и ускорения по рабочему режиму.

Осмотр образцов под микроскопом показал, что ни на одном образце с новыми адгезионными слоями «эффекта розового кольца» не обнаружено, в то время как на образцах с бронзовым и коричневым оксидом вокруг некоторых отверстий, преимущественно малого диаметра, обнаружено «розовое кольцо» (см. рис. 11). При этом на образцах с коричневым оксидом «розовые кольца» встречались чаще, чем на образцах с бронзовым оксидом. И на тех и на других образцах длина распространения кольца не превышала 50 мкм. То есть на рабочих платах такие кольца не вышли бы за пределы контактных площадок.

Более жесткие условия выдержки образцов в кислом растворе преактивирования (75 г/л бисульфата натрия, 200 г/л хлорида натрия) в



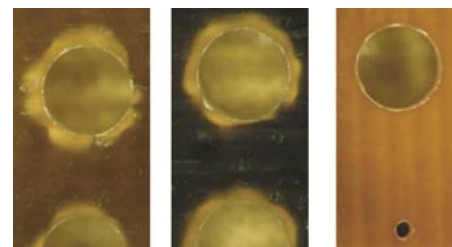
а)



б)

Рис. 11. Розовые кольца вокруг отверстий (Ø 0,3 мм) на образцах после обработки на линии химического меднения по рабочему режиму: а) с бронзовым оксидом, б) коричневым оксидом

течение 11 часов значительно усилили «эффект розового кольца» на образцах с бронзовым и коричневым оксидом (см. рис. 12а, б). Длина распространения кольца увеличилась до 1...2 мм. Однако на образцах с новыми адгезионными слоями «розовое кольцо» не обнаружено (см. рис. 12в)



а)

б)

в)

Рис. 12. Образцы после выдерживания в течение 11 ч в растворе преактивирования: а) с бронзовым оксидом, б) с коричневым оксидом, в) с адгезионным слоем Mec Etch Bond

- адгезионная прочность коричневого оксида выше, чем у бронзового и черного оксидов;
- удовлетворительная стойкость к термовоздействиям;

Выводы

1. Из трех типов оксидных слоев оптимальным соотношением свойств обладает коричневый оксид:

- хорошо развитая поверхность;
- явно выраженная столбчатая кристаллическая структура, но отсутствует тенденция к образованию переросших кристаллов;
- коричневый цвет является гарантией отсутствия участков с оксидом типа «черный мел»;

Таблица 3. Прочность сцепления различных адгезионных слоев с материалом диэлектрика

№ п/п	Тип адгезионного слоя	Адгезионная прочность, г/3 мм	
		Заводская фольга, 35 мкм	Гальваническая фольга, 35 мкм
1	Circubond	320	250
2	Bond Film	220	200
3	Mec Etch Bond (микрорельеф)	230	210
	Mec Etch Bond(микрорельеф + антиоксидант)	235	220
4	Бронзовый оксид	200	200
5	Коричневый оксид	250	230
6	Пемзовая обработка	50	40
7	Персульфатное микро травление	80	70
8	Шероховатая сторона фольги	400	–

Таблица 4. Прочность сцепления новых адгезионных слоев с материалом диэлектрика до и после термоудара

№ п/п	Тип адгезионного слоя	Адгезионная прочность, г/3 мм		(F - F ¹)/F · 100, %
		До термоудара, F	После термоудара, F ¹	
1	Circubond	320	270	16
2	Bond Film	220	185	16
3	Mec Etch Bond (микрорельеф)	230	195	15
	MecEtch Bond(микрорельеф + антиоксидант)	235	200	15

— удовлетворительная стойкость к воздействию кислотных растворов.

2. Модификация оксидных слоев путем восстановления меди до атомарного состояния полностью не исключает появление «эффекта розового кольца».

3. Микрорельеф новых адгезионных слоев создается не хрупким оксидом меди, а структурированной металлической медью, что существенно снижает возможность нарушений связи между слоями за счет ломки кристаллов при прессовании.

4. Прочность сцепления новых адгезионных слоев с материалом диэлектрика сравнима с прочностью сцепления оксидных слоев.

5. Наибольшие величины адгезионной прочности зафиксированы у адгезионного слоя Circubond фирмы Shipley.

6. Шероховатость поверхности и структура осадка исходной медной фольги вносят определенный вклад в прочность сцепления адгезионных слоев с материалом диэлектрика.

7. На примере адгезионного слоя Mes Etch Bond установлено, что металлоорганическое покрытие сформированного микрорельефа не приводит к существенному увеличению прочности сцепления со смолой препрега, а лишь ингибирует процесс окисления медной поверхности.

8. Стойкость новых адгезионных слоев к термовоздействиям значительно лучше, чем у оксидных слоев. Падение адгезионной прочности после воздействия термоудара составляет 15—16%, что вдвое меньше, чем у коричневого оксида.

9. Устойчивость к воздействию кислотных растворов новых адгезионных слоев во много раз выше, чем у оксидных слоев. После выдерживания образцов в растворе преактивирования линии химического меднения в течение 11 ч «эффекта розового кольца» не обнаружено.

ЛИТЕРАТУРА

1. Процесс оксидирования Pro Bond 80. Проспект фирмы Shipley, 1988.

2. Scheroxide — процесс химического оксидирования внутренних слоев МПП. Проспект фирмы Schering, 1990.

3. Процесс оксидирования Rona bond. Проспект фирмы Lea Ronal, 1996.

4. Грилихес С.Я. Оксидирование и фосфатирование металлов. Ленинград, 1985, с. 79.

5. Read A.H. Treating Copper with Brown Oxide For Improving Multilayer Board Adhesion, Electronics, 1983, p. 29.

6. Оксидирование J-Кет. Электрон-сервис-технология. Каталог, 2004.

7. ООО «Абсолют». Всероссийский практический семинар «Химические процессы в производстве печатных плат». Методические материалы, С.-Петербург, март 2005.

8. Enthone PWB Fabrication. Chemical Processes and Products, Product Selection Guide, 2005.

9. Innerlayer Bonding Processes. Проспект фирмы Atotech, 2006.

10. Circubond — процесс подготовки внутренних слоев МПП перед прессованием. Проспект фирмы Shipley, 2002.

11. MultiBond 100. Проспект фирмы MacDermid, 2006.