

Изобретение относится к гальваностегии, к электролитам для нанесения покрытий меди на печатные платы и может быть использовано для металлизации сквозных отверстий двусторонних и многослойных печатных плат, применяемых в радиоэлектронике, радиотехнике и приборостроении.

Ближайшим по технической сущности к заявляемому является электролит для меднения печатных плат, содержащий (г/л): 70 - 80 сульфата меди пятиводного, 150 - 180 серной кислоты, 0,03 - 0,07 хлорида натрия, 0,05 - 0,1 полиэтиленгликоля, 0,005 - 0,04 динатриевой соли (2-оксипропансульфоновой-3-кислоты) дитиоацетали формальдегида [1].

Осадок меди, полученный из этого электролита, выдерживает не более 5 термоударов при относительном удлинении 8% и пределе прочности на разрыв - 34кГ/мм².

Как отмечалось выше, соотношение толщины покрытия в отверстии и на контактной площадке является важной характеристикой осадков меди в производстве печатных плат. Однако, при этом необходимым условием высокого качества покрытия является его устойчивость к термическим нагрузкам (т.к. этот показатель пластичности осадка более объективный, чем показатель относительного удлинения).

Исследование же устойчивости покрытий, осажденных из вышеуказанного электролита, показали, что они не выдерживают более 5 термических ударов.

В основу изобретения поставлена задача усовершенствования состава электролита путем введения дополнительного компонента в добавку, позволяющего повысить устойчивость медных покрытий к термическим ударам, что приведет к повышению качества печатных плат.

Поставленная задача решается тем, что в электролит, содержащий сульфат меди, серную кислоту, хлорид натрия, полиэтиленгликоль, ди(натриевую соль 2-оксипропансульфоновой-3-кислоты) дитиоацеталь формальдегида вводится краситель, выбранный из группы: цианал голубой 4"3", нигрозин водорастворимый или метиловый фиолетовый при следующем соотношении компонентов (г/л):

| | |
|--|----------------------|
| Сульфат меди | 70-80 |
| Серная кислота | 150-180 |
| Хлористый натрий | 0,03-0,07 |
| Полиэтиленгликоль | 0,05-1,0 |
| Ди(натриевая соль 2-оксипропансульфоновой-3-кислоты) дитиоацеталь формальдегида | 0,005-0,04 |
| Краситель | 0,0002-0,001. |

Для обоснования граничных концентраций компонентов органической добавки (концентрация неорганических компонентов общеприняты и не входят за рамки используемых в производстве печатных плат, в том числе и в прототипе) были приготовлены 9 растворов, составы которых приведены в таблице.

Электролиты готовили растворением компонентов в отдельных порциях дистиллированной воды, после чего растворы сливали при перемешивании.

Электролиты исследовались путем электролиза в электролитических ваннах объемом

5 и 30 литров. Определялись рассеивающая способность электролита (в ячейках Херинга - Блюма) и в ячейке Молера), соотношение минимальной толщины осадка в середине отверстия к толщине на контактной площадке, относительное удлинение покрытий и предел прочности на разрыв (разрывная машина FPZ10/1, ГДР, устойчивость осадков к термоциклированию, режим корректировки электролита (количество электричества в А · ч/л до очередного введения смеси добавок).

Медные покрытия осаждались на образцы из медной фольги и печатных плат. Использовались многослойные печатные платы толщиной 2,5 - 3мм с отверстиями диаметром 0,5 - 0,6мм. Подготовка образцов перед меднением осуществлялась согласно общепринятым технологическим операциям. Перемешивание электролита происходило при качании катодной штанги параллельно осям сквозных отверстий.

Использовались фосфорсодержащие аноды марки АМФ.

Толщину осажденной меди в отверстии и на поле платы определяли по шлифам с использованием микроскопа NEOFOT (ГДР).

Необходимость корректировки электролита определялась по снижению пластических свойств покрытий (уменьшение значений относительного удлинения и появление трещин при термоциклировании) и ухудшение внешнего вида осадка (появление матовых зон, подгаров, шероховатостей).

Все опыты и испытания электролита и покрытий проводились при температуре 18 - 25°С.

Термоциклирование осадков осуществляли поочередными опусканием их в теплоносители с температурой +230 - 240°С и -20 - 23°С. Режим одного термоудара: 30 секунд в теплоносителе с температурой +230 - 240°С; 2 секунды - перенос в холодный теплоноситель; 30 секунд в теплоносителе с температурой -20 - 23°С.

Одновременно был приготовлен раствор №10 (прототип), содержащий (г/л):

| | |
|---|--------------|
| Сульфат меди пятиводный | 80 |
| Серная кислота | 160 |
| Хлорид натрия | 0,05 |
| Полиэтиленгликоль | 0,2 |
| Ди(натриевая соль 2-окси-пропансульфоновой-3-кислоты) дитиоацеталь формальдегида | 0,02. |

Полученные данные сведены в таблицу.

Как видно из таблицы, введение в сернокислый электролит меднения органической добавки, содержащей один из красителей: цианал голубой 4"3", нигрозин водорастворимый или метиловый фиолетовый, приводит к значительному повышению устойчивости покрытий к термоциклированию при сохранении высоких показателей рассеивающей способности, стабильности электролита и распределения металла в отверстии и на поле печатных плат (примеры 7, 8, 9).

При недостатке одного из компонентов добавки снижаются пластические свойства осадков (относительное удлинение и устойчивость к термоциклированию) и стабильность электролита (примеры 2, 3, 5).

При избытке дитиоацетали формальдегида (пример 1) и особенно при избытке красителя

(пример 6) снижаются пластические и прочностные свойства покрытий. Превышение оптимальной концентрации полиэтиленгликоля нецелесообразно, так как это не приводит к дальнейшему заметному изменению свойств электролита и осадков.

Таким образом, предложенный сернокислый электролит по сравнению с прототипом позволяет повысить устойчивость осадков меди к термическим ударам.

Синтез основного компонента добавки ди(натриевой соли 2-оксипропансульфоновой-3 кислоты) дитиоацетали формальдегида разработан в Днепропетровском госуниверситете (Ас. СССР №167995 от 15 мая 1991, кл. С07С323/66, С25D3/38).

Остальные компоненты добавки выпускаются промышленностью:

Цианал голубой 4"3" по ТУ 6 - 14 - 312 - 84

Нигрозин водорастворимый по ГОСТ 4014 - 75

Метиловый фиолетовый по ТУ 6 - 09 - 945 - 76

Полиэтиленгликоль по ТУ 6 - 14 - 826 - 78

Электролит прошел длительные лабораторные испытания и в настоящее время проходит промышленные испытания на двух предприятиях.

Таблица

| Состав электролита, условия проведения процесса, свойства электролита, качество покрытия | Примеры электролита | | | | | | | | | |
|--|---------------------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Состав электролита, г/л: | | | | | | | | | | |
| Сульфат меди пятиводный | 80 | 70 | 80 | 80 | 75 | 80 | 75 | 70 | 80 | 80 |
| Серная кислота | 150 | 180 | 160 | 170 | 150 | 180 | 150 | 180 | 160 | 160 |
| Хлорид натрия | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.03 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.05 |
| Полиэтиленгликоль | 0.5 | 0.5 | 0.04 | 2.0 | 0.4 | 0.4 | 0.5 | 0.4 | 0.4 | 0.2 |
| Ди(натриевая соль 2-оксипропансульфоновой-3 кислоты)дитиоацеталь формальдегида | 0.05 | 0.003 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 |
| Цианал голубой 4"3" | - | 0.0008 | 0.0005 | - | 0.0001 | - | - | - | 0.0005 | - |
| Нигрозин водорастворимый | - | - | - | 0.0005 | - | - | 0.0005 | 0.0005 | - | - |
| Метиловый фиолетовый | 0.0008 | - | - | - | - | 0.002 | - | 0.0005 | - | - |
| Условия проведения процесса: | | | | | | | | | | |
| 1) температура, °С | 23 | 20 | 25 | 19 | 18 | 24 | 25 | 23 | 25 | 25 |
| 2) плотность тока, А/дм ² | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 | 4 | 4 | 5 | 4 | 3 |
| Свойства электролита: | | | | | | | | | | |
| 1) рассеивающая способность, %: | | | | | | | | | | |
| Ячейка Херинга-Блюма | 38 | 40 | 39 | 41 | 38 | 40 | 39 | 42 | 42 | - |
| Ячейка Молера | 53 | 56 | 52 | 55 | 50 | 52 | 53 | 55 | 54 | - |
| 2) стабильность Ач/л между коррективками по добавке | 54 | 29 | 38 | 55 | 31 | 50 | 52 | 54 | 53 | - |
| Качество покрытий: | | | | | | | | | | |
| 1) Отношение минимальной толщины осадка в середине отверстия к толщине на контактной площадке, % | 79 | 73 | 72 | 81 | 70 | 83 | 81 | 80 | 80 | - |
| 2) относительное удлинение, % | 7.1 | 7.9 | 8.0 | 8.8 | 8.3 | 7.2 | 9.5 | 9.8 | 9.8 | 8 |
| 3) предел прочности на разрыв, кг/мм ² | 30 | 31 | 30 | 35 | 33 | 28 | 36 | 25 | 26 | 34 |
| 4) количество термоударов до появления трещин | 7 | 6 | 6 | 10 | 9 | 4 | 11 | 10 | 11 | 5 |