

Библиотека
конструктора •
технолога
радио •
электронной
аппаратуры



В. Н. Флёров

**Химическая
технология
в производстве
радио-
электронных
деталей**

Издательство «Радио и связь»



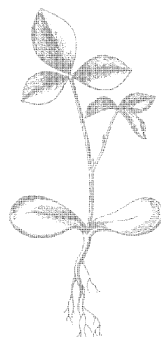
Библиотека
конструктора-
технолога
радиоэлектронной
аппаратуры

В.Н. Флёров

Химическая технология в производстве радио- электронных деталей



Москва
«Радио и связь» 1988



Scan AAW

ББК 32.843

Ф 71

УДК 621.3.049.75.002:621.793.3

Флёров В. Н.

Ф 71 Химическая технология в производстве радиоэлектронных деталей. — М.: Радио и связь, 1988. — 104 с.: ил. — (Б-ка конструктора-технолога радиоэлектронной аппаратуры).

ISBN 5-256-00011-X.

Приведены травильные растворы, используемые в производстве печатных плат. Описаны принципы электрохимической регенерации растворов с целью получения малоотходных процессов избирательного травления. Дано технико-экономическое обоснование создания замкнутого цикла травление — регенерация. Представлены новые процессы химической металлизации, позволяющие получать покрытия с заданными параметрами. Рассмотрены некоторые новые процессы анодного вытравливания, полирования деталей, а также процессы по электролитическому формованию тонкостных деталей сложной топологии. Для инженерно-технических работников, занимающихся изготовлением радиоэлектронных изделий.

Ф 2401000000-155
046(01)-88 11-88

ББК 32.843

**Редакция литературы по конструированию и технологии
производства радиоэлектронной аппаратуры**

Производственное издание

Флёров Валерий Николаевич

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
В ПРОИЗВОДСТВЕ РАДИОЭЛЕКТРОННЫХ ДЕТАЛЕЙ**

Заведующий редакцией П. И. Никонов

Редактор Н. К. Калининна

Художественный редактор А. С. Бусарова

Технический редактор Г. И. Колосова

Корректор Н. М. Давыдова

ИБ № 1271

Сдано в набор 17.02.87

Подписано в печать 23.05.88

Т-10433 Формат 60×90/16 Бумага тип. № 2 Гарнитура литературная

Печать высокая Усл. печ. л. 65 Усл. кр.-отт. 6,75 Уч.-изд. л. 7,04

Тираж 13 000 экз. Изд. № 21343. Зак. № 38 Цена 35 к.

Издательство «Радио и связь». 101000 Москва, Почтамт, а/я 693

Московская типография № 5 ВГО «Союзучетиздат».
101000 Москва, ул. Кирова, д. 40

ISBN 5-256-00011-X

© Издательство «Радио и связь», 1988

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшей задачей наших дней является широкое внедрение ресурсосберегающих и безотходных технологий. Подсчитано, что если бы удалось снизить затраты топлива, энергии, сырья и материалов в производстве всего лишь на один процент, то национальный доход возрос бы почти на 7 млрд руб. В перспективе повышение эффективности производства связывается с ускорением научно-технического прогресса, созданием и широким использованием принципиально новых технологий: лазерной, плазменной, радиационной, мембранной и биотехнологии. Они определяют лицо будущего производства, обеспечивая многократное повышение производительности труда и качества продукции [1].

На первый взгляд трудно найти общность между химией, представлением о которой у многих соединяется с колбами, заполненными растворами, и миниатюрными транзисторами. А между тем именно использование химической технологии во многом позволило миниатюризировать радиоэлектронные изделия, повысить их надежность и снизить трудоемкость их изготовления. Химическая технология в разных видах стала важнейшей частью технологии производства крупногабаритных радиотехнических, приборостроительных и электронных изделий [2].

В настоящее время почти все схемы радиоаппаратуры, будь это простейший радиоприемник или блок ЭВМ, обычно изготавливаются в виде металлического рисунка на диэлектрической основе путем химического избирательного вытравливания отдельных участков медной фольги, приклеенной на основу из диэлектрика. Участки фольги, которые не должны вытравливаться и которые составляют нужный электропроводящий рисунок радиотехнической схемы, защищаются от воздействия травильного раствора стойким в нем покрытием (резистом). Последний может иметь органическую природу или выполняться из неразрушающегося металла или сплава [3].

В качестве основных компонентов травильных растворов применяются окислители, которые будут энергично реагировать с металлической основой платы, переводя ее в растворенное состояние. Например, $\text{Cu} + 2\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{CuCl}_2 + 2\text{FeCl}_2$.

Подобный плоский монтаж радиосхемы оказался вне конкуренции с объемным монтажом, когда электрическое соединение различных конденсаторов или сопротивлений схемы осуществлялось припайкой проводов.

Химическим путем производится покрытие медью отверстий печатных плат (сначала химическим, а затем электрохимическим

методами) и нанесение металлических резистов на нужные участки медной фольги на платах (методом гальванопокрытий).

Широкое внедрение методов химической технологии в производство печатных плат (ПП) было качественным скачком в этой области промышленности.

Основным недостатком химического травления при изготовлении печатных плат является зачастую одноразовое использование травильных растворов, которые выбрасываются, когда скорости травления в них снизятся примерно в два раза. Это наблюдается, когда травильный компонент раствора прореагирует с медью не более чем наполовину. Сброс больших объемов отработанных концентрированных растворов требует для их обезвреживания значительных количеств нейтрализующих веществ; при этом практически безвозвратно теряется вытравленная медь.

Общие затраты химикатов на травление при производстве печатных плат по стране выражаются многими тысячами тонн, а потери меди — сотнями тонн. Сбросы таких растворов даже после их нейтрализации наносят большой вред окружающей среде. Постоянное снижение скорости травления по мере истощения раствора и отсутствие других методов контроля за окончанием травления, кроме визуальных, приводят к снижению производительности травильного оборудования и ухудшению качества изделий вследствие подтравливания меди под резистом при передержке деталей в травильном растворе.

Подобный метод химического избирательного травления в производстве ПП, когда травильные растворы используются однократно, в настоящее время следует считать анахронизмом. Нет основания считать передовой такую технологию, при которой на обезвреживание сбрасываются тысячи кубометров концентрированных растворов с ценными, дефицитными и зачастую вредными химикатами, когда в малоценные отвалы выкидываются шламы с сотнями тонн соединений меди. Необходимо стремиться к созданию замкнутых, безотходных технологий, при которых травильные растворы регенерируются, полностью восстанавливая свой состав и травильные характеристики, а вытравленная медь извлекается из раствора в ценной для последующего использования форме. Такие методы полной регенерации некоторых травильных растворов разработаны.

Полная регенерация таких растворов производится путем проведения в особых условиях их электролиза, в ходе которого на катоде регенератора выделяется стравленная медь, а на аноде регенерируется травитель [4]. Чтобы стабилизировать характеристики травильного раствора в работе, желательно проводить процесс регенерации в рецикле с травлением, когда регенерация подвергается раствор малого истощения с непрерывным возвращением его в травильную машину. Полезные процессы при электрохимической регенерации должны проходить с высокой эффективностью и достаточной эквивалентностью катодной и анодной стадий; обе части травильного комплекса — травильная машина и регенератор —

должны эксплуатироваться с одинаковой скоростью протекающих процессов — истощения раствора при травлении и восстановления его характеристик при регенерации.

Травильные растворы, широко применяемые в практике для однократного использования, разрабатывались исходя в основном из требований только их хороших травильных характеристик и низкой стоимости и недефицитности применяемых химикатов. К травильным растворам замкнутой технологии сохраняется требование высоких травильных характеристик; менее важной становится стоимость раствора из-за сведения к минимуму расхода химикатов; дополнительно выдвигается требование экономичности регенерации растворов. Поэтому оптимальные растворы замкнутой технологии могут быть иными по своему составу, чем растворы однократного действия.

Желательно в перспективе выбрать для практического использования не более 2—3 рецептур растворов, рекомендованных для разных изделий. Унификация травильных растворов упростит работу цехов по производству ПП. Следует также разработать оптимальные составы травильных растворов для химического избирательного травления деталей из других металлов (или сплавов), в отличие от меди, которые могут применяться для радиотехнических целей.

Принципиально новым шагом в производстве радиоэлектронных схем является замена технологии изготовления изделий с применением радиотехнического рисунка из вытравленной медной фольги на процесс получения радиосхем непосредственно на диэлектрических основах, используя физико-термические и химические методы локального нанесения покрытий различными металлами — медью, никелем, серебром и др. Это позволяет значительно снизить расход металлов, а также уменьшить габариты и массу изделий.

Основным компонентом любой современной радиоэлектронной системы являются интегральные схемы (ИС) и радиоэлектронные модули. Их применение позволило сильно уменьшить массу и габариты радиоэлектронных изделий и значительно повысить надежность работы. Сама электронная схема изготавливается на кремневых монокристаллах с использованием физических, электрохимических и химических методов воздействия на требуемые микролокальные участки поверхности кристалла. Кристалл с нанесенной на него схемой соединяют с помощью проводников из алюминиевой проволоки толщиной в несколько микрометров с электрическими выводами корпуса ИС, который затем герметизируют для повышения надежности [5]. В производстве всех частей ИС радиоэлектронных модулей, начиная от кристалла кремния до корпуса, химическая технология, прежде всего нанесение металлопокрытий, является важнейшей составной частью процесса.

Широкое распространение в производстве различных радиоэлектронных изделий получили процессы химической металлизации, особенно химическое меднение и никелирование [6]. Раство-

ры химической металлизации содержат соль соответствующего металла и восстановитель, а также улучшающие добавки. Восстановитель, реагируя с ионами металла, восстанавливает их на активной твердой поверхности до металлического состояния. Этот способ широко используется для металлизации пластмассовых деталей (всей их поверхности или отдельных участков), а также для нанесения металлических покрытий на локально металлизированные участки диэлектрических изделий. К его достоинствам относятся высокая равномерность толщин покрытия, возможность нанесения покрытия на диэлектрик, простота проведения процесса.

Подобный способ металлизации имеет, однако, ограниченное применение из-за ряда присущих ему недостатков. Это прежде всего его довольно высокая стоимость. Растворы химической металлизации зачастую являются растворами одноразового действия, что сильно снижает коэффициент использования относительно дорогих химикатов и влечет за собой большое количество сбросов в сточные воды концентрированных отработанных растворов. Скорости химической металлизации иногда малы, не превышают нескольких микрометров в час, что сильно снижает производительность оборудования.

Для активации поверхности диэлектриков и каталитически неактивных металлизированных участков радиоэлектронных модулей перед их химической металлизацией чаще используются растворы с солью палладия, что значительно удорожает процесс [6]. Назрела необходимость в разработке более дешевых методов активации таких поверхностей, без расхода драгоценных металлов.

О весомости процессов химической металлизации в производстве радиотехнических деталей может свидетельствовать, например, то, что длительность процесса химического меднения (с подготовительно-заключительными операциями) при изготовлении (ПП) составляет 55—90 мин, тогда как продолжительность химического избирательного травления ПП с подготовительно-заключительными стадиями будет всего несколько минут.

Экономически более выгодной в ряде случаев будет электролитическая металлизация [7], которая дешевле, чем химическая, если потребность в последней не связана со специфическими особенностями процесса (нанесение металлопокрытия на диэлектрическую поверхность, большая трудоемкость установки токоподводов к локальным металлизированным участкам детали, высокие требования к равномерности толщины покрытий). Например, затраты химикатов, металла и энергии на единицу поверхности никелевого покрытия толщиной 10 мкм будут при химической металлизации (одноразовое использование раствора) примерно в 10 раз выше, чем при электролитическом методе.

Широко используются в радиоэлектронной промышленности покрытия из драгоценных металлов — золота, серебра, палладия и др. В 1972 г. только электронная промышленность развитых капиталистических стран затратила на нанесение золотых покрытий 108,8 т золота, а в 1973 г. уже 130,6 т [8]. Подобные масштабы

расхода драгоценных металлов требуют все большего внимания исследователей и производителей к разработке изделий и процессов с меньшим их расходом.

Сравнительно широко используется на практике нанесение электролитических сплавов для осаждения паяемых резистов, покрытий с магнитными свойствами, для снижения расхода драгоценных металлов в покрытиях. Осаждение сплавов становится возможным вследствие параллельного электрохимического восстановления ионов разных металлов, содержащихся одновременно в электролите. Именно электролитическое осаждение сплавов позволяет получать покрытия с заранее заданными свойствами [9].

Наиболее распространенным электрохимическим покрытием в производстве печатных плат являются покрытия из сплава ПОС-61, которые служат для защиты медного электротехнического рисунка платы от вытравливания. На 1 м² условных печатных плат осаждается 4—5 г такого сплава за 40—45 мин их нанесения.

Осаждение покрытий в большинстве случаев производится для целенаправленного изменения поверхностных свойств детали. В этом случае необходима прочная адгезия покрытия с основой детали. В отдельных случаях требуется, наоборот, плохая адгезия осажденного металла с основой. С подобными требованиями связано получение гальванопластических копий [10]. В радиоэлектронной промышленности некоторые тонкостенные металлические плоские детали имеют очень сложную конфигурацию и выпускаются крупносерийно, например выводная арматура транзисторов, монодисплеев, микротрансформаторов, анодные сетки, контактные пружины переменных резистов и т. д.

Изготовление таких деталей механическим путем (штамповкой) затруднено из-за сложности изготовления штампов, малого срока службы последних и недостаточной точности получаемых деталей. Более экономичным является в этом случае гальванопластический метод. Простота и точность изготовления исходных матриц для электролитического наращивания металла (которые тоже получают электрохимическим путем), а также долговечность их службы делают перспективным этот метод. Например, время подготовки производства новых деталей сокращается более чем в 20 раз при использовании гальванопластики вместо штамповки.

При изготовлении относительно толстослойных плоских металлических сложнопрофилированных деталей успешно применяется метод анодного растворения. Такие детали зачастую изготавливают методом химического вытравливания пробельных участков заготовки из фольги, защищая невытравливаемые участки резистивными слоями [3]. Подобный метод, однако, обладает недостаточной скоростью, дает детали невысокого качества, относительно дорог и не всегда применим к некоторым сплавам из-за их стойкости к окислителям. В отдельных случаях такие детали целесообразно изготавливать методом анодного вытравливания [11], если конфигурация детали позволяет сохранить токоподвод ко всем вытравливаемым участкам до конца процесса.

ГЛАВА 1

МЕТОД ХИМИЧЕСКОГО ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ТРАВЛЕНИЯ

Процесс травления широко используется в промышленности. При обработке различных металлических заготовок процесс травления часто связан лишь со снятием с их поверхности окислы и оксидных пленок, что осуществляется для большинства металлов и сплавов в растворах кислот с различными добавками [2]. При этом состав травильных растворов выбирается таким, чтобы быстрее стравливалась поверхностная оксидная фаза и как можно меньше реагировала металлическая основа изделий. Последнее достигается обычно введением в раствор добавок ингибиторов коррозии, которые препятствуют реакциям металла с травильным раствором, адсорбируясь на металлической поверхности. Следовательно, такие процессы можно называть травлением металлов только чисто условно; правильнее было бы их назвать химической очисткой поверхности металлов.

Иное назначение у процессов химического избирательного травления металлов, целью которых является вытравливание сквозных или глухих отверстий сложной конфигурации в теле металлического изделия обычно небольшой толщины (рис. 1). В этом случае к травильному раствору предъявляются требования максимальной агрессивности по отношению к металлу изделия. Процесс химического избирательного травления металлов является разновидностью коррозионных процессов и подчиняется тем же закономерностям, что и последние.

Практически все процессы химического избирательного травления протекают по электрохимическому механизму, т. е. обусловлены возникновением на поверхности травящегося металла множества коррозионных микроэлементов, состоящих из двух короткозамкнутых участков — катодного, на котором идет процесс восстановления коррозионного агента, связанный с присоединением электрона (электронов), и анодного, где осуществляется окисление (вытравливание) металла с отнятием от его атома электрона (электронов) [12]. Электрохимический механизм коррозионного процесса проявляется в сильной зависимости скорости коррозии металла от наложенного на него внешнего электрического поля постоянного тока. В отличие от обычных коррозионных процессов, которые, как правило, являются нежелательными и подавляются различными методами — использованием ингибиторов, электрохимической или протекторной защитой, нанесением лакокрасочных или металлических покрытий и т. д., при химическом избирательном травлении, наоборот, стимулируют работу кор-

розионных гальванопар для ускорения процесса травления. При большей скорости травления увеличивается производительность травильного оборудования, требуются меньшие производственные площади для участков (цехов) травления, улучшается качество получаемых изделий. При этом необходимо, чтобы анодные и катодные участки коррозионных гальванопар постоянно перемещались по травящейся поверхности. Это устранит возможность «язвенного» травления, когда металл вытравливается только отдельными участками.

Процесс химического избирательного травления, идущий по электрохимическому механизму, состоит из анодной и катодной стадий, которые, в свою очередь, могут содержать ряд последовательных или параллельных подстадий, имеющих химическую, физико-химическую или электрохимическую природу. Например, анодную стадию окисления металла можно мысленно расчленить на подстадии: адсорбции аниона на поверхности металла (для ослабления связи поверхностных атомов металла с его кристаллической основой); отнятия электрона от атома металла; образования поверхностных адсорбционных соединений; реагирования последних с анионами раствора с образованием комплексных ионов; диффузии этих ионов в объем раствора. Наличие подстадий процесса может быть и другим. Естественно, что в стационарных условиях процесса все его подстадии протекают с одинаковой скоростью.

Можно оценить кинетические возможности в целом анодной и катодной стадий процесса травления. Степень затрудненности протекания электрохимического процесса выражается обычно величиной электродной поляризации, измеряемой в вольтах и показывающей отклонение рабочего потенциала электрода от его равновесного значения. Потенциал электрода численно равен работе переноса единицы количества положительного электричества из этого электрода в нормальный водородный электрод, условно принятый в электрохимии за начало шкалы потенциалов [13].

Чтобы появились коррозионные микроэлементы на поверхности металла, необходимо наличие в растворе окислителя, потенциал превращения которого будет более положителен, чем потенциал окисления металла. Разница равновесных потенциалов превращения окислителя и окисления металла и образует электродви-

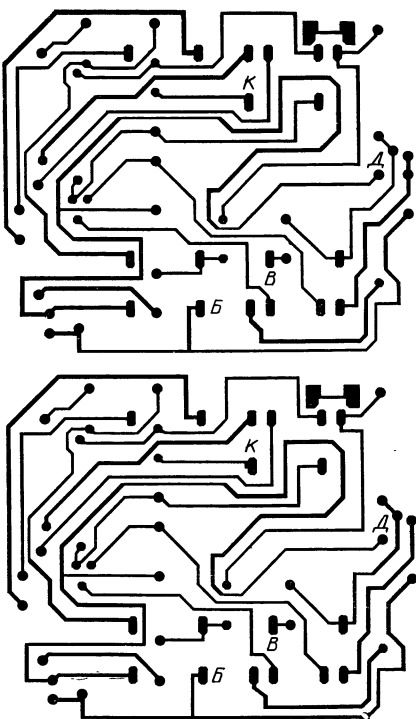


Рис. 1. Электропроводящий рисунок печатных плат радиотехнических изделий

жущую силу (ЭДС) коррозионных микроэлементов, которая может определять интенсивность их действия.

Согласно закону Ома сила тока коррозионных микроэлементов I , а следовательно, и интенсивность их работы будет связана с их ЭДС (E) уравнением

$$I = E/R,$$

где R — внутреннее сопротивление микроэлементов включает в себя сопротивление как анодной, так и катодной стадий процесса. Стадия с максимальным сопротивлением будет определять скорость всего процесса. Исходя из этого различают коррозионные процессы с катодным, анодным и смешанным контролем.

Величину сопротивления протекания электрохимического процесса принято оценивать электродной поляризацией (η), которая показывает смещение потенциала работающего электрода от его равновесного значения: $\eta = \epsilon_{\text{раб}} - \epsilon_{\text{равн}}$.

Для выявления того, какая из стадий коррозионного процесса — катодная или анодная — контролирует скорость процесса в целом, определяют значения поляризаций этих стадий в процессе коррозии. Для этого находят равновесные потенциалы данных стадий, что зачастую можно определить экспериментально. Для анодной стадии это будет потенциал исследуемого металла в растворе без окислителя; для катодной стадии — потенциал инертного электрода (платинового, золотого) в травильном растворе полного состава. Потенциалы электродов измеряют с помощью потенциометрических схем по отношению к электродам сравнения, имеющим вполне определенный стабильный потенциал. Методики измерения электродных потенциалов подробно описаны в [14].

Значения равновесных потенциалов возможных парциальных процессов позволяют судить о первоочередности их протекания. В анодном окислении (растворении) предпочтительно участвуют процессы с наиболее электроотрицательным потенциалом. Например, в сернокислых растворах в контактной паре медь — цинк первоначально будет растворяться цинк, стандартный потенциал которого равен $-0,76$ В, тогда как у меди он составляет $0,34$ В. Наоборот, в катодном восстановлении (осаждении) первично участвуют процессы с наиболее электроположительным потенциалом. Например, из раствора CuSO_4 и ZnSO_4 первоначально на катоде будет выделяться медь. Ионы электроположительного металла будут самопроизвольно контактно осаждаться из раствора на более электроотрицательном металле, как это, например, наблюдается на стальных деталях в растворах, содержащих CuSO_4 .

Равновесный потенциал металла зависит от вида применяемого электролита; это часто используется в практике для управления процессами. Потенциал металла смещается в отрицательном направлении особенно значительно в комплексных электролитах, т. е. в растворах, в которых простые ионы металла связываются в сложные, комплексные ионы. Это позволяет, например, осаждать медь непосредственно на стальные детали из цианистых электро-

литов, в которых медь связана в ионы вида $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, тогда как железо, образуя значительно менее стойкие комплексы с цианидом, относительно мало меняет свой потенциал.

После определения равновесных потенциалов парциальных процессов измеряется компромиссный потенциал травящегося металла, т. е. его фактический потенциал в травильном растворе. Разница между его значением и равновесными потенциалами стадий коррозионного процесса и будет являться поляризацией его соответствующих подстадий. Контролирующая подстадия процесса характеризуется значительно большей величиной поляризации. Близость значений поляризаций характерна для наличия смешанного, катодно-анодного контроля процесса (рис. 2).

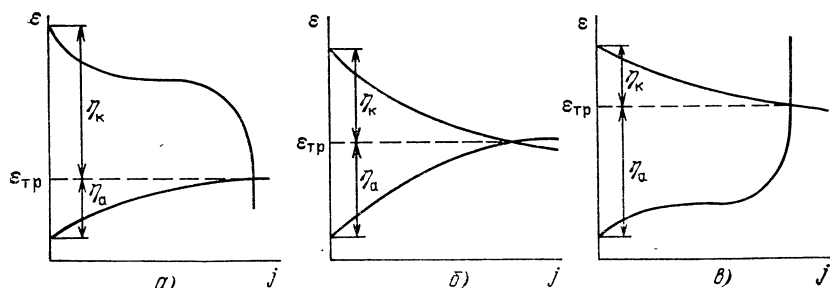


Рис. 2. Коррозионные диаграммы с разными видами контроля процесса:

а — катодный контроль ($\eta_k \gg \eta_a$); б — смешанный ($\eta_k \approx \eta_a$); в — анодный ($\eta_k \ll \eta_a$)

Растворы химического избирательного травления обладают обычно высокой электропроводностью; разнополярные электроды коррозионных микроэлементов пространственно мало разделены; в этом случае омической составляющей падения напряжения в микроэлементах можно пренебречь, ориентировочно считая, что рабочие потенциалы анодных и катодных участков микропар практически совпадают.

Причина замедленности электродного превращения может иметь диффузионную, химическую, электрохимическую или фазовую природу, и соответственно различают диффузионную, химическую, электрохимическую и фазовую поляризации [13]. Чаще преобладает один вид поляризации. В этом случае указывают, что процесс проходит с диффузионным контролем, контролем по химической, электрохимической или фазовой стадии. Последние иногда объединяют понятием «активационный контроль».

Любой электрохимический процесс сопровождается диффузионной поляризацией. Если вклад других видов поляризации будет невелик, то для процесса будет характерным появление предельной скорости, величина которой будет обуславливаться максимальной скоростью диффузии определяющего компонента процесса. Пример такого контроля процесса приведен на рис. 2,а. В этом

случае увеличение ЭДС коррозионных микрогальванопар может уже не сказываться на скорости процесса, если она приближается к предельной. Это следует иметь в виду при подборе оптимального состава раствора избирательного травления.

Травильные растворы должны иметь достаточно сильный окислитель, чтобы ЭДС коррозионных гальванопар была не меньше 0,3—0,4 В при диффузионном контроле процесса, а при других видах контроля превышала ее.

Для процессов с диффузионным контролем процесса важно производить перемешивание раствора; это ускоряет обмен вещества между реакционной зоной и общим объемом раствора, и в результате увеличивается скорость травления. Перемешивание не скажется на скорости процесса, если она определяется недиффузионными подстадиями процесса, которые протекают в реакционной зоне, не подвергаясь перемешиванию.

Различная поляризуемость возможных парциальных процессов на соответствующем электроде (микроэлектроде), которую иногда специально изменяют введением ингибирующих или катализирующих добавок, сменой режима процесса и т. д., позволяет сильно менять в нужном направлении соотношение между скоростью этих процессов. Поэтому величины равновесных потенциалов еще только указывают на принципиальную первоочередность электродных процессов, но не свидетельствует о возможной скорости их протекания. Последнее выявляется снятием поляризационных кривых, т. е. зависимостей плотность тока — потенциал (поляризация) или потенциал (поляризация) — плотность тока (см. рис. 2).

Все стадии процесса травления ускоряются при повышении температуры, которая обычно не превышает 40°С, из-за опасности разрушения диэлектрических основ печатных плат (и органических резистов).

Определение скорости химического избирательного травления. Скорость избирательного травления определяют или по уменьшению массы металлического образца, или по времени полного вытравливания участков металлической фольги на диэлектрике, незащищенных резистом. При этом скорость травления может выражаться или в мг/см² мин, или же в мкм/мин.

Расчет по первому показателю проводят, пользуясь формулой

$$V_M = \Delta g / s \tau,$$

где Δg — убыль массы образца, мг, с поверхности s , см², за время τ , мин.

Полученную величину V_M легко пересчитать в глубинный показатель травления

$$V_T = 10 V_M / d,$$

где d — удельная масса металла, г/см³.

Учитывая, что стационарная скорость травления устанавливается не сразу, время испытаний для получения истинных результатов должно быть достаточно длительным (для перемешиваемых растворов не менее 5 мин). Перед опытом поверхность образца должна быть тщательно очищена от жировых и оксидных загрязнений.

На практике процесс травления проводят при интенсивном перемешивании раствора в травильных машинах струйного типа. Моделировать эти условия для определения скорости травления удобно с помощью вращающегося дискового электрода, который представляет собой торцевой металлический образец, защищенный с боковых сторон диэлектрической оболочкой [15]. Такой электрод приводится во вращение с желаемой частотой. При исследовании влияния перемешивания на скорость травления цилиндрические образцы исследуемого металла делают съемными и к ним не подводится ток. После нужной выдержки в растворе взвешенный ранее образец вынимается из раствора и определяется, насколько уменьшилась его масса.

Определение скорости травления по времени после полного вытравливания участков металлической фольги менее точно, так как определить конец травления можно лишь визуально, вынимая образец из окрашенного раствора. Это приводит к некоторой ошибке, особенно если время травления невелико. Однако этот метод более подходит для травильных машин струйного типа.

Точность процессов избирательного травления. Габаритные размеры радиотехнических изделий во многом зависят от плотности печатного монтажа на платах. Соединительные металлические участки радиосхемы должны иметь определенное сечение, чтобы устранить влияние омических потерь напряжения на характеристики схемы; между ними должно быть выдержано минимальное расстояние во избежание появления утечек тока между соседними участками схемы.

Идеальным по точности травления следует считать такое, при котором сечение вытравливаемого участка остается неизменным во всю глубину вытравливаемой фольги и является абсолютно таким же, как ширина открытого, незащищенного резистом участка медной фольги до травления. Такой идеальный случай мог наблюдаться в том случае, если бы травление шло только в глубину, а боковые участки металла под резистом не реагировали бы с травильным раствором. Для последнего, однако, все участки металла одинаковы, и травление протекает везде, где раствор соприкасается с металлом. Вследствие этого сечения вытравленного участка обычно имеет форму перевернутой трапеции с некоторым нависанием над ней резиста. Чем меньше отличается ширина этой трапеции в верхней части от ширины нижней части сечения, тем более точным считается процесс травления.

Количественно точность травления принято оценивать фактором травления K , который представляет собой отношение глубины вытравленного участка l к отклонению a бокового травления в верхней части сечения от его основания (рис. 3): $K = l/a$.

Фактор травления определяется с помощью тест-плат, имеющих ряд параллельно вытравливаемых участков. После травления, промывки и сушки тест-плат их поверхность заливается эпоксидной смолой ЭД-5 или метилметакрилатом.

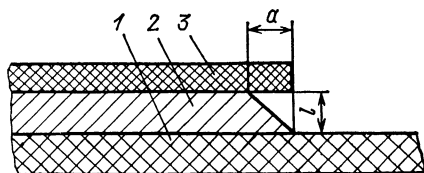


Рис. 3. К определению фактора травления K по сечению вытравленного участка металла в виде фольги:

1 — диэлектрическая основа; 2 — металл в виде фольги; 3 — резист

том. После полимеризации тест-плата разрезается перпендикулярно направлению вытравливаемых участков, затем проводится шлифование и полирование поверхности резиста до 12-го класса точности. После этого осуществляется оценка подтравливания по микрошлифам на микроскопе.

Максимальная точность травления соответствует $K \rightarrow \infty$, когда $\alpha \rightarrow 0$. Наибольшая точность травления отмечается в растворах, в которых процесс травления протекает с диффузионным контролем, когда наиболее медленной стадией будет стадия диффузии реагирующих веществ или получающихся продуктов травления. При этом фактор травления будет тем выше, чем быстрее протекает травильный процесс. Чтобы понять причину этого, рассмотрим, от чего зависит скорость диффузии $dm/d\tau$, определяемая количеством диффундирующего вещества в единицу времени. Скорость диффузии в стационарных условиях процесса может быть описана уравнением первого закона Фика:

$$\frac{dm}{d\tau} = DS \frac{(C_p - C_0)}{\delta}.$$

где D — коэффициент диффузии; S — площадь диффузии; δ — толщина диффузионного слоя; $(C_p - C_0)$ — разность концентрации диффундирующего вещества между реакционной зоной и общим объемом раствора (или наоборот).

Для всех участков вытравливаемого участка медной фольги (или другого металла) коэффициент диффузии и разность концентрации диффундирующего вещества в растворе примерно одинаковы. Разница в скоростях их травления может появляться за счет различий в толщинах диффузионного слоя раствора. В участке вытравливаемого металла под резистом образуется застойная зона с большей вязкостью раствора, в которой толщина диффузионного слоя будет значительно больше, чем у основания травящейся зоны. Размеры этой зоны будут тем больше, чем выше будет средняя скорость травления. Это приводит к тому, что фактор травления в травильных растворах интенсивного действия с диффузионным контролем зачастую равен нескольким единицам. Значение фактора травления зависит, естественно, не только от свойств раствора и режима процесса, но и от вида примененного травящегося образца — толщины металлической фольги, ширины вытравливаемого участка и других параметров.

Иные закономерности наблюдаются в травильных процессах с активационным контролем. При этом процесс будет протекать примерно с одинаковой скоростью во всех участках соприкосновения раствора с металлом (при диэлектрическом резисте) независимо от скорости диффузии реагирующих веществ или отвода от них продуктов травления. Совершенно очевидно, что в этом случае точность травления значительно ниже, чем в процессах с диффузионным контролем, и фактор травления будет приближаться к единице.

ГЛАВА 2

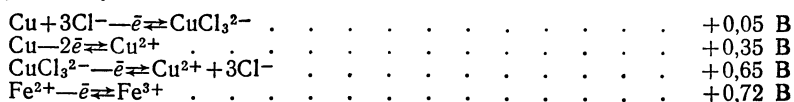
ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ТРАВЛЕНИЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ С ФОТОРЕЗИСТАМИ

Для вытравливания меди на печатных платах с фоторезистами наиболее пригодными являются кислые хлоридные растворы на основе $FeCl_3$ и $CuCl_2$. В таких растворах фоторезисты ти-

па СПФ, ФПП, «холодная эмаль», ФПВ, ФП-27-0 обладают хорошей стойкостью. Высокие травильные характеристики хлоридных растворов обусловлены прежде всего тем, что в них образуются хорошо растворимые, стойкие хлоридные комплексы меди (I)*, состава CuCl_3^{2-} . Константа нестойкости этого комплекса [16]

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Cu}^+][\text{Cl}^-]^3}{[\text{CuCl}_3^{2-}]} = 5,01 \cdot 10^{-6}.$$

Можно видеть, что концентрация простых ионов одновалентной меди $[\text{Cu}^+]$ в хлоридном растворе будет очень низка, что ведет к смещению потенциала окисления металлической меди до одновалентного состояния к более отрицательным значениям, чем для процесса окисления меди до ионов меди (II). В хлоридных растворах, имеющих концентрацию компонентов, близкую к реальным травильным растворам, потенциалы превращения для процессов будут следующими:



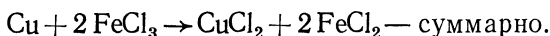
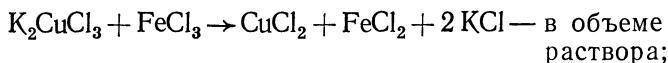
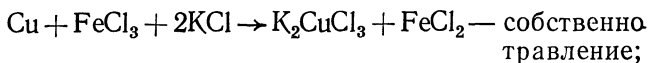
По значениям равновесных потенциалов превращений видно, что при травлении медь будет первоначально окисляться до одновалентного состояния (до купрохлоридных ионов вида CuCl_3^{2-}). Участие в окислении меди одного электрона, а не двух, как в сернокислых растворах, позволяет значительно ускорить процесс травления, на который будет расходоваться в два раза меньше окислителя.

По отношению к меди окислителями в хлоридных растворах будут являться как ионы железа (III), так и меди (II). Процесс травления меди протекает по электрохимическому механизму и состоит из сопряженных стадий: анодной — окисления меди с конечным образованием ионов CuCl_3^{2-} — и катодной — восстановления ионов железа (III) до ионов железа (II) и ионов меди (II) до CuCl_3^{2-} . В железохлоридных растворах при травлении постепенно накапливается стравленная медь. Вследствие того что потенциал реагирования ионов железа (III) более положителен, чем у ионов меди (II), в малоистощенных растворах будет наблюдаться окисление промежуточно образующихся ионов CuCl_3^{2-} до двухвалентного состояния, но уже в ходе химической реакции в объеме раствора. Процессы травления меди в таких растворах протекают с диффузионным катодным контролем, о чем свидетельствует сильное ускорение травления при перемешивании раствора и близость компромиссного потенциала травящейся меди к равновесному потенциалу анодного превращения [17]. Компромиссный потенциал травящейся меди при этом смещен к более отрицательному значению, чем потенциал превращения ионов меди (II), ко-

* Римские цифры в скобках после названия химического элемента обозначают его валентность.

которые также реагируют с металлом. Их участие в реакции травления по мере истощения железохлоридного раствора будет постоянно возрастать пропорционально эквивалентному отношению увеличивающейся концентрации хлорной меди к общему содержанию железа (III) и меди (II).

Процесс травления меди в железохлоридном растворе может быть описан уравнениями:



В истощенных железохлоридных растворах в травильном процессе будет участвовать и CuCl_2 по суммарной реакции, протекающей в медно-хлоридных травильных растворах:



В неистощенных железомедно-хлоридных растворах травление меди происходит в основном за счет более сильного окислителя — хлорного железа (рис. 4). При стравливании в таком растворе меди в количествах, эквивалентных 90—95% хлорного железа, травление начинает протекать при взаимодействии хлорной меди с металлом.

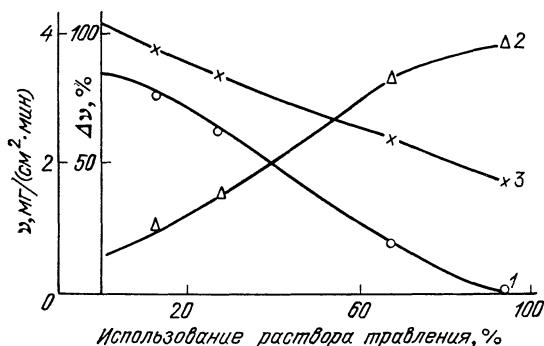


Рис. 4. Доля участия (Δv) FeCl_3 (1) и CuCl_2 (2) в суммарном процессе травления меди (без перемешивания, $+40^\circ\text{C}$); исходный раствор, моль/л: FeCl_3 — 1,87; CuCl_2 — 0,55; KCl — 1,34 и абсолютная скорость травления (3)

Разработка хлоридных травильных растворов интенсивного действия. Проведенные исследования показали, что скорость травления меди повышается с ростом концентрации окислителя — в железохлоридном растворе оптимальное содержание $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ будет около 700 г/л, в медно-хлоридном растворе оптимальное содержание $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — примерно 340 г/л. С повышением температуры скорость травления значительно возрастает, однако увеличивать температуру процесса выше 40°C нежелательно, как уже указывалось, из-за снижения стойкости фоторезистов.

Наиболее медленной стадией процесса является катодная стадия восстановления ионов железа (III) и меди (II). Трудности

протекания этой стадии связаны с малыми кинетическими возможностями диффузии продуктов травильного процесса — ионов CuCl_3^{2-} от поверхности образца в объем раствора [18]. Более быстрая предыдущая электрохимическая стадия суммарного процесса, в которой и образуются купрохлоридные ионы, тормозится до скорости отвода последних вследствие экранирования поверхности меди твердофазной пленки CuCl , промежуточно образующейся при травлении [17]. В этом случае процесс травления, в частности его катодная стадия, идет только на открытых участках медной поверхности, тогда как отвод анодных продуктов — ионов CuCl_3^{2-} , образующихся как непосредственно при травлении, так и при растворении пленки CuCl идет от всей поверхности медного образца. Удаление пленки CuCl с поверхности травящегося образца осуществляется также путем ее окисления ионами железа (III) с образованием хорошо растворимых хлоридов железа (II) и меди (II): $\text{CuCl} + \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{FeCl}_2$. Открытые, электрохимически активные участки непрерывно перемещаются по поверхности меди, что способствует ее равномерному травлению.

Формирование поверхностной твердофазной пленки продуктов реакции, скорость образования которой сильно возрастает с повышением температуры, является причиной неподчинения процесса травления температурным зависимостям химической кинетики. Повышение температуры процесса на 10°C ускоряет его не в 2—4 раза, как можно было бы ожидать из правила Вант-Гоффа, а всего на 20—30%.

Скорость диффузии вещества может быть выражена, как указывалось ранее, уравнением первого закона Фика, согласно которому максимальная скорость диффузии будет достигнута при наибольшей разности концентраций CuCl_3^{2+} между реакционной зоной и объемом раствора. В условиях предельной скорости диффузии, что имеет место при избирательном травлении, минимальное содержание однохлористой меди в растворе может приближаться к нулю; тогда разница концентраций диффундирующего вещества будет определяться только величиной концентрации CuCl_3^{2-} в реакционной зоне.

В условиях избирательного химического травления, когда достигнута предельно допустимая температура процесса, скорость диффузии можно увеличить путем повышения градиента концентрации диффундирующего компонента. Это достигается уменьшением толщины диффузионного слоя, а также увеличением растворимости хлорида меди (I). Все это приводит к большему градиенту концентраций меди (I) в диффузионном слое. Оба пути используются в практике.

Уменьшение толщины диффузионного слоя в растворе у поверхности травящегося металла обеспечивается интенсивным перемешиванием электролита. Влияние перемешивания на скорость травления меди исследовалось с помощью вращающегося дискового медного образца торцевого типа, скорость травления которого возрастает практически пропорционально корню квадратному

из скорости его вращения и экстраполируется в начало координат (рис. 5). Это свидетельствует о диффузионном контроле процесса. Отклонение зависимости от прямой линии при большой частоте вращения образца указывает на переход процесса в область смешанного, активационно-диффузионного контроля.

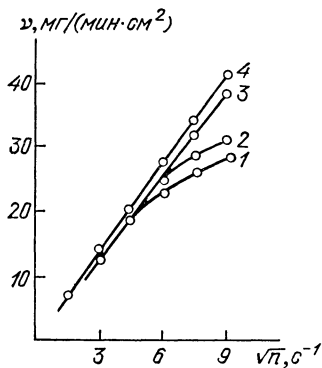


Рис. 5. Зависимость скорости травления v вращающегося медного образца от корня квадратного из частоты вращения n в хромовокислом растворе без присадки (1) и с присадкой 0,004 моль/л: KCl (2); KJ (3); KBr (4) [19]

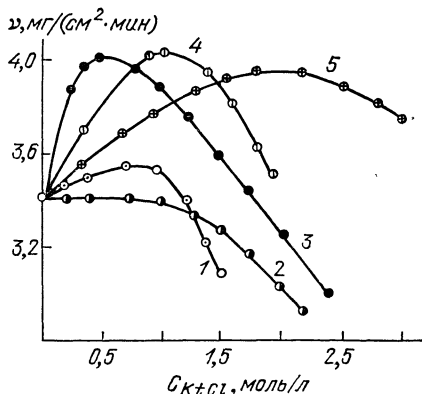


Рис. 6. Влияние концентрации добавок хлоридов натрия (1), лития (2), калия (3), аммония (4) и соляной кислоты (5) на скорость травления меди при 40°С в перемешиваемом растворе $FeCl_3$ 2 моль/л [20]

Растворимость $CuCl$, образующей в хлоридных растворах комплексные купрохлоридные ионы, сильно зависит от концентрации добавки свободных хлоридов в растворе и их вида. Сильно увеличивается растворимость

Таблица 1. Влияние вида и концентрации хлоридной добавки на растворимость $CuCl$ в 2 М растворе $CuCl_2$ при 40°С

Концентрация добавки, моль/л	Вид добавки	
	KCl	NaCl
	Растворимость, моль/л	
0,0	0,42	0,42
0,5	0,56	0,55
1,0	0,74	0,67
1,5	1,00	0,79
2,0	1,27	0,90
2,5	1,50	1,01
3,0	1,83	1,10
3,5	2,23	1,20

увеличивается растворимость $CuCl$ при введении в раствор добавок KCl и NH_4Cl , эффективность воздействия которых возрастает вплоть до образования насыщенных по добавкам растворов. В меньшей степени влияют добавки NaCl, HCl и особенно LiCl (табл. 1.2).

Введение хлоридных добавок, в частности KCl и NH_4Cl , в раствор травления увеличивает растворимость $CuCl$ и повышает скорость травления меди в железохлоридных (рис. 6) и еще значительнее в медно-хлоридных растворах (рис. 7).

Таблица 2. Растворимость CuCl в 2 М растворах различных хлоридов при 22° С

Раствор	LiCl	HCl	NaCl	KCl	NH_4Cl
Ионная масса катиона (Kt)	6,94	19,02*	22,99	39,10	18,04
$[\text{CuCl}]$, г/л	8,2	11,2	20,1	30,0	31,3
Скорость травления при 40° С в растворе, содержащем моль/л: CuCl_2 — 2; Kt Cl — 2 (без перемешивания), мг/см ² мин	0,80	1,20	1,75	2,35	2,30

* Для H_3O^+ .

Добавки инертных хлоридов аналогично действуют на скорость травления меди и растворимость CuCl в этих хлоридах. Чем больше растворимость CuCl , тем выше скорость окислительного растворения меди в присутствии добавок, и наоборот. Растворимость CuCl и скорость травления меди возрастают с увеличением ионной массы катиона хлоридной добавки (см. табл. 2). Исключение составляет ион NH_4^+ , который сам является лигандом для ионов меди (I).

Повышение растворимости и скорости травления меди под действием разных хлоридных добавок сопровождается пропорциональным уменьшением количества пленки продуктов реакции на меди. Меньшее экранирование меди твердыми продуктами ре-

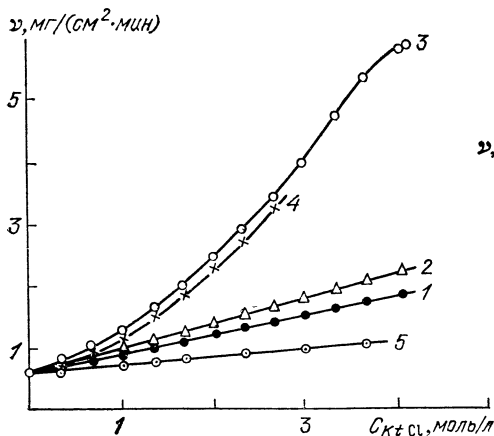


Рис. 7. Влияние концентрации добавок различных хлоридов на скорость травления меди в растворе CuCl_2 2 моль/л (без перемешивания при 40° С) с добавкой HCl (1); NaCl (2); KCl (3); NH_4Cl (4); LiCl (5)

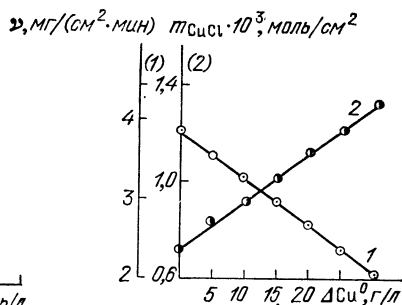
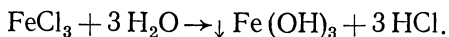


Рис. 8. Влияние количества стравленной меди ΔCu на скорость травления меди v (1) и количество поверхностной фазовой пленки m (2) в растворе 2 моль/л CuCl_2 + 2,8 моль/л KCl [17]

акции является причиной ускорения процесса травления. Постепенное истощение раствора при стравливании в нем меди приводит к большему экранированию меди пленкой CuCl и соответственному замедлению травления (рис. 8). Большая эффективность хлоридной добавки в медно-хлоридных растворах связана с тем, что в них на единицу массы стравленной меди диффундирует в объем раствора вдвое больше медно-хлоридных ионов, чем в железохлоридных растворах. Это осложняет диффузионный отвод продуктов реакции в медно-хлоридных растворах, в которых к тому же отсутствует сильный фактор интенсификации процесса диффузии — окисление пленки CuCl ионами железа (III) в железохлоридных растворах. Это, естественно, усиливает в медно-хлоридных растворах эффективность факторов, повышающих растворимость пленки CuCl .

В травильных машинах струйного типа, в которых струи хлоридного травильного раствора механически воздействуют с большой интенсивностью, на фоторезисте иногда наблюдается нарушение его целостности, особенно в истощенных растворах. Это связано с появлением в растворах взвешенной твердой фазы, которая может образовываться при гидролизе солей железа, если снижена кислотность раствора:



Для предотвращения образования в растворе взвешенной твердой фазы, которая может механически нарушать целостность фоторезиста, необходимо вводить в травильный раствор добавку 0,3—0,6 М HCl , которая позволяет подавить процесс гидролиза. При высоком содержании (выше 0,6 М) HCl в растворе начинает ухудшаться стойкость резиста из-за избыточной кислотности раствора [21].

Рассмотрим влияние органических добавок, обладающих поверхностно-активными свойствами, на процесс травления меди [22]. Отдельные из них оказались сильными ингибиторами травления. Например, введение в меднохлоридный раствор всего 2 г/л тиомочевины снижает скорость травления меди примерно в 17 раз из-за торможения анодной стадии процесса. Ряд добавок (бутиндиол, парафенилдиамин, кумарин) значительно ускоряет процесс травления меди. Например, наличие 3 г/л кумарина в непрерывно перемешиваемом медно-хлоридном растворе стимулирует травление меди в 1,8 раза.

Эффект действия добавок-ускорителей травления обусловлен увеличением растворимости однохлористой меди в растворах [22]. Это объясняется образованием полилигандных хлоридно-органических комплексов меди (I), что значительно смещает равновесный потенциал меди в отрицательном направлении при введении таких добавок в хлоридный раствор однохлористой меди.

Для изготовления малосерийных прецизионных ПП представляет известный интерес разработанный травильный раствор на основе неводного, ацетонитрильного растворителя [23, 24]. Аце-

тонитрил образует стойкие, хорошо растворимые комплексы с ионами меди (I), что позволяет проводить процесс травления меди с высокой интенсивностью. Рекомендован [23] травильный раствор состава (масс. %): хлорное железо — 28—36; ацетили акрилонитрил — 64—72. Скорость травления меди в таких растворах (без перемешивания) примерно в 3 раза превышает скорость травления в водных растворах аналогичного состава. Особенно повышается точность травления. Фактор травления в таких растворах достигает 7,6—9,5, что в 4—4,5 раза выше, чем в водных растворах. Преимуществом ацетонитрильных растворов является ускорение травления с понижением температуры процесса, оптимальное значение которой составляет около 10°С. Примерно вдвое больше рабочая емкость растворов.

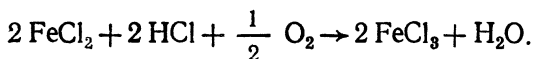
Дальнейшее улучшение травильных характеристик ацетонитрильных растворов было достигнуто введением в них 1—2 масс. % параметоксианилина [24], что позволило ускорить процесс травления в 1,5—2 раза, доведя его интенсивность в отсутствие перемешивания до скорости травления меди в водных травителях при использовании их в травильных машинах струйного типа.

Травильные растворы одноразового действия принято характеризовать их полной и рабочей травильными емкостями. Первая из них показывает количество меди, которое может быть растворено в литре раствора до полной потери им травильной способности. Рабочая травильная емкость раствора выражается в количестве стравленной меди (г/л) к моменту снижения скорости травления вдвое по сравнению со свежим раствором. Для неперемешиваемого железохлоридного раствора, содержащего 700 г/л $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полная емкость при 20°С составляет около 86 г/л меди; при 40°С рабочая емкость равна примерно 50 г/л меди. Для суммарной реакции травления с конечным образованием CuCl_2 это соответствует полезному коэффициенту использования хлорного железа 105 и 60,7% соответственно. Высокий коэффициент использования в первом случае объясняется участием образующейся CuCl_2 в процессе травления.

Снижение скорости травления при эксплуатации раствора связано в основном не с накоплением стравленной меди. Последняя находится преимущественно в форме ионов меди (II), которые сами являются сильным окислителем для меди. Ухудшение травильных характеристик железохлоридных растворов при их работе вызвано понижением в них концентрации ионов железа (III) и накоплением ионов железа (II); при травлении деталей методом погружения, когда мало самопроизвольное окисление продуктов травления, снижение скорости травления может быть обусловлено также накоплением ионов меди (I) (в медно-хлоридных растворах).

Кислород воздуха является окислителем по отношению к ионам железа (II), особенно в присутствии соединений меди в растворе. Это значительно препятствует ухудшению характеристик железохлоридных травильных растворов при их эксплуатации в тра-

вильных машинах струйного типа, в которых струи раствора постоянно соприкасаются с воздухом. При этом протекает саморегенерация раствора с образованием исходного хлорида железа (III)



При достаточной кислотности раствора это вначале может даже несколько улучшать характеристики раствора при эксплуатации из-за роста суммарного содержания окислителя и только после известного предела травильные характеристики начнут ухудшаться из-за увеличения суммарной концентрации раствора, сопровождающегося повышением его вязкости. Это затрудняет диффузионные процессы, что сказывается сильнее, чем увеличение концентрации окислителя ($\text{FeCl}_3 + \text{CuCl}_2$).

Явление саморегенерации железохлоридного раствора в травильных машинах струйного типа, в которых наблюдается большая зависимость скорости травления от количества травящего раствора, позволяет поддерживать коэффициент использования хлорного железа в пределах 50—55%. Расход химических веществ на травление при одноразовом использовании растворов довольно велик. На 100 м² печатных плат с вытравливаемой поверхностью в 70% и толщиной медной фольги 50 мкм потребуются затратить около 280 кг $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (с учетом 5% безвозвратных потерь), т. е. около 1040 л однокомпонентного раствора; на нейтрализацию отработанного травильного раствора будет израсходовано большое количество щелочного раствора. При этом 31 кг вытравленной меди уйдет в шламы, которые практически не поддаются переработке.

Еще большими будут затраты на химические вещества, используемые для одноразового медно-хлоридного травильного раствора, основой которого служит более дорогая и дефицитная $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Этот окислитель, кроме того, является солью цветного металла. При одинаковом коэффициенте использования окислителя расход $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на единицу массы вытравленной меди будет относиться к расходу $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ как 1:3,17. Стоимость же единицы массы $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ будет в 15,5 раза выше стоимости единицы массы $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Отсюда видно, что расход $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в медно-хлоридных растворах одноразового использования в стоимостном выражении на единицу поверхности печатных плат будет в 4,9 раза выше расхода $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в железохлоридных растворах.

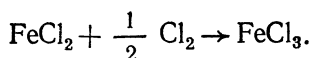
При одноразовом использовании травильных растворов важными показателями являются стоимость и дефицитность применяемых химических веществ, расход их на единицу вытравливаемой поверхности печатных плат и расход нейтрализующих веществ при обезвреживании отработанных растворов. Для их оптимальных значений иногда приходится снижать интенсивность процесса травления, чтобы повысить его экономические показатели. Иной подход будет к выбору состава травильного раствора

при разработке малоотходной технологии процесса, когда раствор будет подвергаться полной регенерации, особенно если она проводится в рецикле с травлением, т. е. при непрерывной циркуляции малоистощенного раствора в комплексе травильная машина — регенератор. В этом случае менее важным становятся стоимость и дефицитность применяемых веществ, стоимость единицы объема раствора. Главными показателями становятся простота и экономичность регенерации раствора, доступность и точность ее контроля, интенсивность и качество травления в примененном растворе.

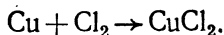
Регенерация травильных растворов хлоридного типа. Расход химикатов значительно уменьшается при использовании регенерации травильных растворов, которая может проводиться как непрерывно, так и периодически.

Химическая регенерация. Наиболее простой является химическая регенерация хлоридных травильных растворов, которая ставит своей целью уменьшение расхода химикатов и при непрерывной регенерации поддержание постоянства скорости травления. Задачей химической регенерации является перевод прореагировавшего окислителя (ионов железа (II) и меди (I)) в его исходное состояние (ионы железа (III) и меди (II)) путем введения в раствор эквивалентных количеств более сильного окислителя. К окислителю-регенератору предъявляются следующие требования: высокая окислительная способность, оцениваемая более положительным значением потенциала его превращения по сравнению с регенерируемым окислителем, дешевизна и недефицитность, удобство транспортирования, отсутствие образования при регенерации иных продуктов, чем компоненты травильных растворов. Процесс химической регенерации хлоридных травильных растворов облегчается тем, что продукт травления меди при его переводе в двухвалентное состояние (CuCl_2) сам обладает высокой травящей способностью.

Для травильных растворов хлорного железа иногда применяется их химическая регенерация продувкой газообразного хлора, который энергично реагирует с ионами железа (II):



Суммарная реакция процесса травления меди и химической регенерации травильного раствора в этом случае может быть выражена уравнением



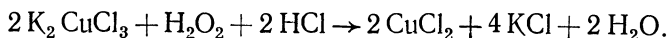
При регенерации восстанавливается исходная концентрация хлорного железа в растворе, однако накапливается хлорная медь. Чтобы поддерживать постоянным содержание окислителя ($\text{FeCl}_3 + \text{CuCl}_2$) в растворе, часть его необходимо сливать для последующей нейтрализации. В этом случае после регенерации раствор будет уже не железохлоридным, а смешанным железомедно-

хлоридным, обладающим несколько меньшей скоростью травления (если сохранять содержание улучшающих добавок постоянным).

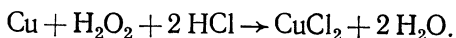
При длительной эксплуатации раствор по своему составу уже приблизится к медно-хлоридному раствору с малым количеством хлорного железа. В таких растворах оптимальными будет уже иное содержание окислителя (меньшее) и другая концентрация улучшающих добавок. С этой точки зрения подобный метод регенерации, хоть и уменьшает расход химических веществ, но не полностью достигает другой своей цели — поддержания постоянства скорости травления.

Регенерация травильных растворов хлором может осуществляться только при отлаженном производстве и строгом соблюдении технологического регламента. Нарушение может привести к выбросу хлора из регенерационной аппаратуры. Хлор является высокотоксичным газом и попадание его в атмосферу помещения является недопустимым.

Более приемлем для химической регенерации с точки зрения поддержания постоянства состава медно-хлоридный травильный раствор. Этот процесс на практике осуществляется путем окисления накапливающихся купрохлоридных ионов CuCl_3^{2-} пероксидом водорода:



Суммарная реакция процессов травления меди и химической регенерации выражается уравнением

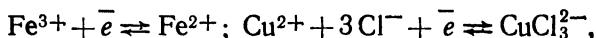


Как видно из суммарного уравнения, эксплуатация медно-хлоридного травильного раствора с его химической регенерацией приводит к повышению в нем концентрации хлорной меди и уменьшению содержания соляной кислоты. Для поддержания постоянства состава раствора часть его, содержащая такое количество меди, которое было стравлено (с учетом механических потерь раствора), должна быть полностью удалена на нейтрализацию и заменена перекисным раствором соляной кислоты такой концентрации, при которой будут скомпенсированы расход кислоты на регенерацию и удаление части раствора. В раствор также добавляется твердая улучшающая добавка NaCl (или KCl) в количествах, компенсирующих ее потери в отработанной части раствора.

При химической регенерации хлоридных травильных растворов проводят практически полное превращение травителя в форму его высшей валентности. Это облегчает контроль за полнотой регенерации, в качестве которого можно использовать измерения окислительно-восстановительного потенциала в регенерируемых растворах. Окислительно-восстановительным (редокс) потенциалом называется потенциал, характеризующий окислительную (восстановительную) силу раствора с ионами переменной валентности (типа железо- и медно-хлоридных растворов) и отношение актив-

ностей окисленной и восстановленной форм системы в растворе. Такой потенциал реализуют на инертном (обычно платиновом) электроде.

В железо- и медно-хлоридных растворах, окислительно-восстановительные процессы в которых могут быть соответственно описаны уравнениями:



редокс-потенциалы будут выражаться уравнениями:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon'_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}; \quad \varepsilon_2 = \varepsilon''_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^3}{a_{\text{CuCl}_3^{2-}}},$$

где ε'_0 и ε''_0 — нормальные (стандартные) потенциалы соответствующих редокс-систем; a_i — активности ионов i -го вида. (Реакции написаны с известной условностью, так как в таких растворах образуются, хоть и не очень стойкие, но комплексные ионы железа (III) и (II) и меди (II), а также их смешанные комплексы.)

Из уравнений редокс-потенциалов можно видеть, что их значения скачкообразно изменяются в положительную сторону при полной регенерации травильных растворов, когда активности ионов железа и меди низшей валентности (Fe^{2+} и CuCl_3^{2-}) будут стремиться к нулю. На контроле величины редокс-потенциала основаны датчики полноты химической регенерации железо- и медно-хлоридных травильных растворов. Такой датчик состоит из двух электродов: окислительно-восстановительного — платиновой пластинки (проволочки), опущенной в регенерируемый раствор, и электрода сравнения в контрольном растворе. Электрод сравнения, примером которого является хлорсеребряный электрод в растворе KCl, обладает стабильным потенциалом $\varepsilon_{\text{эс}} = \text{const}$.

Тогда ЭДС датчика — разность потенциалов двух его электродов — будет полностью определяться потенциалом окислительно-восстановительного электрода $\varepsilon = \varepsilon_{\text{ок}} - \varepsilon_{\text{эс}}$. Скачок ЭДС датчика свидетельствует о полной регенерации травильного раствора (рис. 9). При таком скачке ЭДС управляющая система ус-

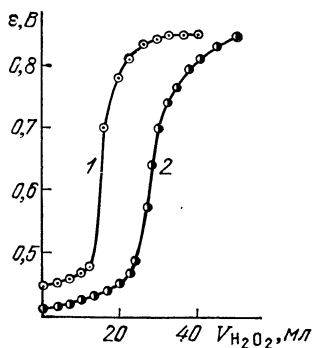


Рис. 9. Изменение потенциала датчика с окислительно-восстановительным электродом при химической регенерации медно-хлоридного травильного раствора раствором пероксида водорода (количество стравленной меди, г/л: 1 — 5; 2 — 10)

тановки должна прекращать автоматически подачу раствора пероксида водорода в регенератор.

Подобный метод управления процессом удобен для «пероксидной» регенерации растворов, при которой некоторый избыток пероксида водорода в регенерируемом растворе даже благоприятен для процесса травления. При регенерации хлором полное окисление компонентов раствора сопровождается уже просачиванием газа через раствор; поэтому аппарат — регенератор — должен хорошо отсасывать газы, которые должны направляться на поглощение непрореагировавшего хлора.

При химической регенерации использование окислителя (FeCl_3 или CuCl_2) необходимо только для первоначального приготовления раствора. В ходе травления и химической регенерации окислитель будет самопроизвольно возобновляться. Затраты на химикаты будут идти только для компенсации потерь улучшающих добавок в отбираемой части раствора. При травлении 100 м^2 печатных плат с 70% открытой (вытравливаемой) поверхности и толщине медной фольги 50 мкм должно отбираться 245 л железохлоридного травильного раствора, чтобы сохранялось постоянство состава раствора по окислителям. В этом случае затраты на соль-окислитель снизятся более чем в четыре раза по сравнению с одноразовым использованием раствора. Аналогично уменьшатся и расходы на нейтрализацию отработанных растворов, однако понадобится дополнительный расход соляной кислоты и KCl на корректировку раствора. Кроме того, потребуется на регенерацию такого количества травильного раствора около 12,5 кг хлора. Больше окажутся затраты на химические вещества при химической регенерации медно-хлоридных травильных растворов за счет введения в них пероксида водорода; но такая регенерация будет оправдана отсутствием мер предосторожности, которые нужны при работе с хлором.

При химической регенерации медно-хлоридных травильных растворов введением в них пероксида водорода и соляной кислоты часть раствора должна периодически или непрерывно отбираться, чтобы поддерживать неизменность состава травильного раствора. Наиболее ценной частью отбираемого раствора является соль меди, содержание которой составляет около 210 г/л CuCl_2 . Разработан [25] способ извлечения растворенной меди из отбираемых растворов в виде оксида меди (II). Отработанный раствор подается разбрызгиванием в горячий раствор 5 М NaOH во избежание образования основных солей меди; процесс производится при интенсивном перемешивании в течение получаса и прекращается при pH пульпы в пределах 12—12,5. Отфильтрованный осадок оксида меди промывают водой и затем после сушки прокаливают при 650—700°C в течение 1—2 ч в атмосфере воздуха.

Предложен [26] электрохимический метод извлечения меди из отбираемых пероксидно-медно-хлоридных растворов в соединении с одновременным получением оксида меди (I). Электролиз

проводился с разделенными электродными пространствами; в качестве католита использовался отобранный травильный раствор; анолитом служит слабощелочной ($\text{pH}=7,5-9$) раствор NaCl .

Медные аноды при плотностях тока $8-10 \text{ А/дм}^2$ растворялись в активном состоянии с образованием Cu_2O , выпадавшей в осадок. Основной процесс, протекающий в электролизере, описывается следующей реакцией;



При плотности тока 8 А/дм^2 и температуре $22-25^\circ \text{C}$ напряжение на электролизере составляет $2,1-2,3 \text{ В}$.

Электрохимическая регенерация хлоридных травильных растворов. Полная регенерация хлоридных травильных растворов, при которой они возвращаются в свое исходное состояние по составу и травильным характеристикам, может быть проведена электрохимическим методом.

При регенерации на катоде выделяется металлическая медь, а на инертном аноде будет окисляться до исходного состояния травитель.

Более простым было бы проведение электрохимической регенерации полностью истощенного травильного раствора после его эксплуатации, однако в этом случае будет сохраняться один из основных недостатков одноразового использования растворов — меняющаяся в ходе эксплуатации скорость травления, что уменьшает производительность оборудования и усложняет контроль за окончанием травления. Поэтому желательно такую регенерацию проводить в рецикле с процессом травления, когда частично истощенный раствор непрерывно выводится из травильной машины, поступает в регенератор и после восстановления своих травильных характеристик и извлечения стравленной меди возвращается в травильную машину. Такой метод регенерации предполагает относительно небольшую истощенность травильного раствора, поступающего в регенератор, что позволяет работать с высокими скоростями травления.

Это требование приводит к известным осложнениям при электрохимической регенерации. Большое количество неизрасходованного окислителя в регенерируемых растворах затруднит начало выделения металлической меди на катоде, на котором в первую очередь будут протекать процессы с наиболее электроположительным потенциалом. Исходя из потенциалов превращения на катоде регенератора первоначально будут протекать побочные процессы неполного восстановления ионов железа (III) и меди (II), идущие в основном с диффузионным контролем. Пока не будет достигнута предельная скорость их восстановления (предельная плотность тока диффузии), определяемая максимальной скоростью диффузии этих ионов из объема раствора к катоду, до тех пор не начнется полезный для регенерации процесс выделения металлической меди. Максимальная скорость диффузии будет наблюдаться при наибольшей разности концентраций реагирующих ионов

между объемом раствора и реакционной зоной, что будет достигнуто при минимальном содержании этих ионов у поверхности электрода, приближающемуся к нулю. Можно видеть, что скорость побочных процессов тем выше, чем больше концентрация непрореагировавшего окислителя в растворе, т. е. при меньшей истощенности раствора. Для того чтобы начался полезный процесс выделения меди, надо превысить предельную плотность тока побочных процессов. Полезное использование тока (выход по току B_T для меди) будет равно отношению тока, затраченного на выделение меди I_{Cu} из купрохлоридных ионов, к общему току

$$B_T = \frac{I_{Cu}}{I_{Fe^{3+}} + I_{Cu^{2+}} + I_{Cu}} 100\%.$$

где $I_{Fe^{3+}}$ и $I_{Cu^{2+}}$ — токи, используемые на неполное восстановление соответствующих ионов. (Расчет B_T проводится с учетом изменения валентности меди, равного единице).

Ток на выделение металлической меди I_{Cu} в железохлоридных растворах не может быть больше тока на неполное восстановление ионов меди (II) $I_{Cu^{2+}}$, который служит источником комплексных ионов меди (I) $CuCl_3^{2-}$, участвующих в катодном процессе выделения металлической меди. Величины $I_{Fe^{3+}}$ и $I_{Cu^{2+}}$ будут пропорциональны концентрациям соответствующих ионов в растворе. В малоистощенном железохлоридном травильном растворе, который должен идти на регенерацию в рецикле с процессом травления, концентрация ионов железа (III) велика по сравнению с содержанием ионов меди (II). Поэтому $I_{Cu^{2+}} < I_{Fe^{3+}}$, что приводит к малой эффективности электрохимической регенерации таких растворов (рис. 10).

Промежуточной стадией процесса катодного выделения меди из хлоридных растворов меди (II) является образование твердофазной пленки однохлористой меди [27], которая препятствует реагированию ионов меди (II), экранируя часть катодной поверхности. При достижении потенциала реагирования ионов меди (I) поверхностная пленка $CuCl$ начинает исчезать, переходя в металлическое состояние. Это значительно увеличивает реакционную поверхность катода, переводя электродный процесс из области контроля по отводу продуктов реакции в область контроля по диффузионному подводу ионов меди (II). Однако и в этой потенциальной области процесс восстановления ионов меди (II) до металла идет ступенчато — через промежуточное образование соединений меди (I).

При реагировании ионов меди (II) отмечено [28] заметное торможение процесса замедленной химической реакцией гомогенного типа, которая предшествует реакции разряда. Появление такого торможения только при наличии в растворе ионов меди (I) позволило отнести эти затруднения к образованию в растворе смешанных купрокуприхлоридных комплексов, распад которых перед их катодным реагированием является замедленным. Спект-

рофотометрические исследования доказали [28] существование таких комплексов, которые описываются формулой $\text{Cu}_2\text{Cl}_7^{4-}$. Константа устойчивости найденных комплексов равна 1,81.

Более эффективной является электрохимическая регенерация медно-хлоридных травильных растворов, в которых выделение меди проходит за счет ионов меди (I), образующихся как при неполном катодном восстановлении ионов меди (II), так и при травлении меди. Правда, в травильных машинах струйного типа почти все соединения меди (I) успевают окислиться кислородом воздуха, что нарушает эквивалентность полезных катодного и анодного процессов в регенераторе.

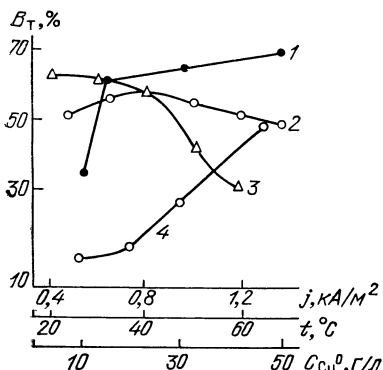


Рис. 10. Зависимости выхода по току B_T для выделения меди при электрохимической регенерации железомедно-хлоридного раствора от количества стравленной меди C_{Cu^0} (1), плотности тока j (2) и температуры t (3); зависимость $B_T - C_{Cu^0}$ для железохлоридного травильного раствора (4)

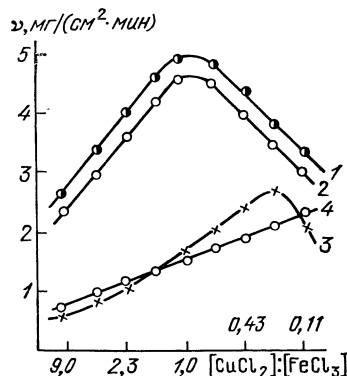


Рис. 11. Зависимость скорости травления меди при 40°C в перемешиваемых железомедно-хлоридных травильных растворах с суммарной концентрацией окислителей $\text{FeCl}_3 + \text{CuCl}_2 = 2$ моль/л от молярного соотношения их концентраций при содержании KCl , моль/л: 2 (1); 1,8 (2); 0,4 (3); 0 (4) [29]

В чисто медно-хлоридных растворах ниже скорость травления; кроме того, наличие хлорного железа в травильном растворе улучшает качество получаемых печатных плат. Поэтому лучше использовать для регенерации смешанные железомедно-хлоридные травильные растворы, в которых выходы по току для катодного выделения меди имеют довольно высокое значение даже при невысокой истощенности растворов (рис. 10).

В себестоимости химической технологии травления печатных плат в рецикле с регенерацией основной составляющей остается стадия травления (если, конечно, не очень низки показатели процесса регенерации). Поэтому было уточнено [29] оптимальное соотношение между концентрациями FeCl_3 и CuCl_2 в травильном растворе с улучшающими добавками KCl и HCl , которое позволило бы достичь максимальной скорости травления (и соответственно большей точности травления). Было найдено, что введение до-

бавки KCl в смешанный железомедно-хлоридный раствор сильно повышает скорость травления меди и оказывает взаимное ускоряющее воздействие на парциальные травящие способности хлорного железа и хлорной меди. В результате этого зависимости скорости травления от молярного соотношения окислителей имеют экстремальный характер (рис. 11).

Введение в раствор добавки HCl , которая устраняет опасность появления взвешенных частиц гидроксидов, изменяет оптимальное соотношение окислителей в растворе. Проведенная оптимизация состава четырехкомпонентного железомедно-хлоридного травильного раствора позволила рекомендовать [29] следующий состав, моль/л: $CuCl_2$ — 0,9; $FeCl_3$ — 1,3; KCl — 2,4; HCl — 0,6. В таком растворе скорость травления меди при интенсивном перемешивании достигает $50 \text{ мг/см}^2 \text{ мин.}$

Для осаждения меди из агрессивных хлоридных электролитов наиболее пригодны катоды из титана, обладающие высокой стойкостью и препятствующие срачиванию осажденной меди с основой катода. При тех плотностях тока, которые будут оптимальными ($20\text{--}25 \text{ А/дм}^2$), медь осаждается в виде губчатого осадка, который легко счищается механически с поверхности катода.

Длительное наращивание губчатой меди развивает реакционную поверхность катода с соответствующим понижением истинной плотности тока. При этом начинает наблюдаться механическое оползание части губчатого осадка меди, который затем растворяется в агрессивном электролите. Поэтому после некоторого периода катодного выделения меди наблюдается снижение выхода по току полезного процесса. Это вынуждает проводить очистку порошка меди с катода каждые $5\text{--}7 \text{ мин}$ (рис. 12).

Понижение температуры регенерации затрудняет диффузию ионов железа (III) и меди (II), участвующих в побочных процессах на катоде, способствует большему выходу по току для меди (рис. 10); при этом незначительно повышается напряжение на регенераторе. Работа регенератора в напряженном режиме приводит к выделению большого количества джоулевого тепла (за счет непроизводительных потерь электроэнергии) в электролизере, перегреву раствора и ухудшению параметров процесса регенерации. Поэтому регенерируемый раствор должен охлаждаться с помощью внутреннего или внешнего теплообменника до температуры в зоне реакции не выше 40°C .

Более сильное охлаждение регенерируемого раствора несколько улучшает параметры процесса регенерации, но в то же время требуются дополнительные затраты на нагрев регенерированного раствора перед подачей его в травильную машину.

Неблагоприятно сказывается на показателях процесса быстрое движение раствора в катодном пространстве. Значительное омывание струями раствора катодной поверхности интенсифицирует побочные процессы: усиливается смывание катодной губчатой меди, снижается выход по току для меди.

В меньшей степени протекают побочные процессы в более истощенных растворах, в которых ниже концентрация непрореагировавшего окислителя. Однако в таких растворах меньше скорость травления, поэтому выбирается такая степень истощенности регенерируемого раствора, при которой достигается наименьшая себестоимость проведения процесса травления — регенерация.

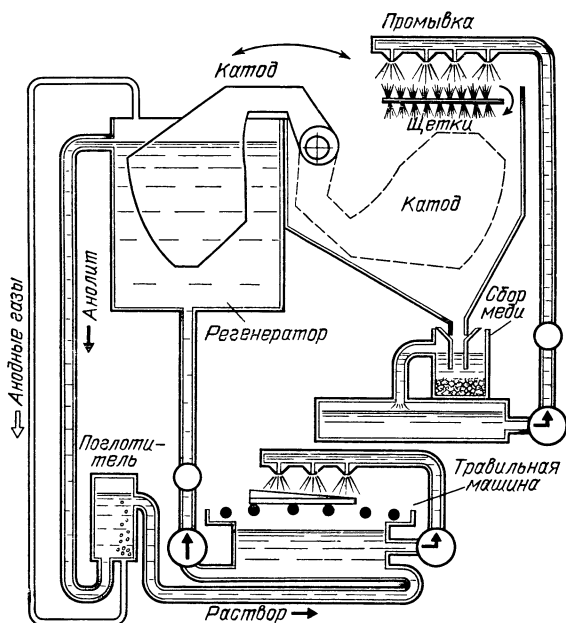


Рис. 12. Принципиальная схема электрохимической регенерации железомедно-хлоридных травильных растворов согласно [32]

Могут быть использованы два способа циркуляции частично истощенного раствора через регенератор. При первом весь раствор проходит через регенератор с относительно большой скоростью, сравнительно немного меняя свой состав за время нахождения в регенераторе (малое извлечение меди). В этом случае циркулирующий раствор выполняет одновременно функции теплоносителя, охлаждаясь до поступления в регенератор во внешнем теплообменнике до такой температуры, которой достаточно для компенсации выделяемого джоулева тепла. Малое изменение состава раствора позволяет не разделять катодное и анодное пространства диафрагмой (кроме «козырьков», предотвращающих попадание анодного хлора в катодное пространство). Это уменьшает напряжение на регенераторе, снижает удельный расход электроэнергии и количество выделяющегося джоулева тепла.

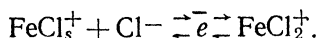
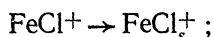
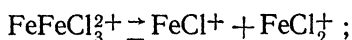
При втором варианте в регенератор подается только часть раствора, выходящего из травильной машины, с тем, чтобы провести более полное выделение меди из этой части раствора. Это позволяет значительно поднять катодный

выход по току (до 80—90%) в расчете на двухвалентное изменение для меди, но зато требуется внутренний теплообменник. Для повышения эффективности работы регенератора последний должен быть снабжен диафрагмой, разделяющей католит, обогащенный ионами железа (II) и меди (I), и анолит, который содержит в основном уже ионы железа (III) и меди (II). Выходящая из анодного пространства отрегенированная часть травильного раствора, из которой должно быть извлечено столько меди, сколько стравлено во всем растворе, добавляется затем к общему раствору.

Более предпочтительным, очевидно, является первый способ циркуляции раствора как более простой.

В качестве материала анода регенератора наиболее пригодным является графит. Он имеет высокую химическую и электрохимическую стойкость, хорошую электропроводность, относительно дешев. На аноде должны протекать электрохимические процессы окисления ионов железа (II) и меди (I).

Отмечено [30] торможение процесса анодного окисления ионов железа (II) при наличии FeCl_3 в растворе. Это объяснено замедленностью распада смешанного ферроферрихлоридного комплекса FeFeCl_3^{2+} , образующегося в растворе. Измеренные порядки реакции анодного окисления ионов железа (II) позволили предложить следующую схему анодного процесса:



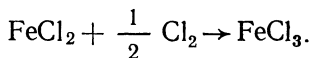
Наиболее медленной стадией является диффузия феррохлоридных ионов к поверхности электрода с образованием адсорбированного иона FeCl_s^+ .

В медно-хлоридных растворах анодное окисление ионов меди (I) согласно [31] тормозится также гомогенной химической реакцией распада купрокуприхлоридного комплекса $\text{Cu}_2\text{Cl}_7^{4-}$, хотя контроль процесса в целом определяется стадией диффузии ионов CuCl_3^{2-} к аноду. Согласно найденным порядков анодной реакции ее протекание описано уравнением $\text{CuCl}_3^{2-} - \bar{e} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{Cl}^-$.

При малой степени истощения регенерируемого травильного раствора, которая важна для процесса травления, максимальные анодные токи прямого окисления ионов железа (II) и меди (I) на монолитных анодах, однако, во много раз меньше оптимальных плотностей тока для катодного выделения меди. В отличие от последнего процесса повышение доли полезного анодного процесса наблюдается при снижении истинных плотностей тока, интенсификации перемешивания прианодного слоя раствора и увеличении температуры, т. е. всех факторов, которые ускоряют доставку ионов железа (II) к аноду. Из этих мероприятий без ущерба для катодного процесса применялось рифление поверхности анода, что дало, однако, меньший эффект, чем ожидалось, из-за плохой рассеивающей способности электролита — склонности к неравно-

мерному распределению плотности тока на разных участках электрода.

Проблема интенсификации полезного анодного процесса и его эквивалентности с полезным катодным процессом была решена соединением в одном аппарате электрохимического и химического методов окисления ионов железа (II) [32]. Для этого анодный процесс проводился при достижениях потенциалов выделения газообразного хлора. Анолит, обогащенный ионами железа (II) при травлении, а также в ходе побочного катодного восстановления ионов железа (III), энергично взаимодействует с образующимися мелкими пузырьками хлора



Скорость взаимодействия хлора с истощенным травильным раствором возрастает с увеличением содержания FeCl_2 в растворе, уменьшением размеров пузырьков газа и с повышением времени их контакта с раствором. Полнотой процесса управляют в основном за счет последнего фактора. Для большего времени нахождения пузырьков хлора в растворе увеличивают высоту столба жидкости над анодом и применяют подачу раствора сверху вниз навстречу движению газовых пузырьков. На графитовых анодах не удастся, однако, добиться образования только мелких пузырьков хлора. Некоторая доля хлора (3—4%) успевает пройти через раствор, не прореагировав с ним. Поэтому регенераторы снабжены системой отсоса газов из анодного пространства. Газы затем химически реагируют с регенерированным раствором, содержащим еще некоторое количество соединений железа (II) (рис. 12). В условиях рабочих плотностей тока регенерации анодное окисление ионов железа (II) практически не протекает. Прианодный слой раствора в этих условиях процесса бывает настолько насыщен хлором, что ионы железа (II) не могут диффундировать к аноду, так как окисляются растворенным и газообразным хлором вблизи поверхности электрода. Поэтому можно сказать, что регенерация окислителя в таких регенераторах протекает полностью химическим путем, но за счет хлора, полученного электрохимически. Последнее позволяет проводить обе совмещенные стадии регенерации — выделение меди и регенерацию окислителя в эквивалентных соотношениях.

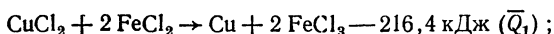
Высокая агрессивность регенерируемого раствора ужесточает требования к материалу анодных токоподводов, изготавливаемых обычно из титана.

При использовании титана как катодного материала, так и анодных токоподводов необходимо иметь в виду, что его удельная электропроводность почти в 30 раз ниже, чем у меди. Учитывая, что в регенераторе используются высокие плотности тока, которые приводят к большим токовым нагрузкам на каждый электрод, приходится брать относительно большое сечение титановых электродов и токоподводов, чтобы уменьшить расход электроэнергии,

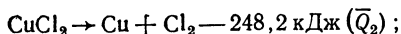
улучшить распределение тока по поверхности электродов, снизить количество джоулева тепла. Корпус регенератора футерируется винипластом.

Технико-экономические показатели электрохимической регенерации травильных растворов сильно зависят от теплового режима работы регенератора. Перегрев раствора сильно снижает выход по току для выделения меди. Излишне глубокое охлаждение раствора перед регенерацией потребует, однако, больших затрат энергии, в том числе и на нагрев раствора после регенератора. Это заставляет проводить детальный теплотехнический расчет регенератора, в котором наименее разработанным является расчет выделяющегося джоулева тепла. Последний проводят, исходя из долей тока, затрачиваемых на каждый суммарный процесс в регенераторе, и их теплового эффекта с учетом теплот растворения соответствующих соединений [4]. Три суммарных процесса протекают в регенераторе:

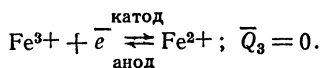
1) полезный процесс



2) частично полезный процесс



3) побочный процесс, не приводящий к химическим изменениям системы



Пусть в регенераторе с токовой нагрузкой $I=6$ кА, работающем при напряжении $U=5,5$ В, доли тока (B_τ), затрачиваемые на отдельные процессы, будут составлять: $B'_\tau=0,55$; $B''_\tau=0,04$; $B'''_\tau=0,41$.

Количество джоулева тепла, выделяющегося за час (τ) в регенераторе, рассчитывается по уравнению [4]

$$Q_\tau = I_\tau \left[U - \left(-\frac{\bar{Q}_1}{z_1 F} \right) B_\tau - \left(-\frac{\bar{Q}_2}{z_2 F} \right) B''_\tau - \left(-\frac{\bar{Q}_3}{z_3 F} \right) B'''_\tau \right] =$$

$$= 6 \cdot 3600 \left[5,5 - \frac{216400}{2 \cdot 96500} 0,55 - \frac{248200}{2 \cdot 96500} 0,04 - 0 \right] = 104370 \text{ кДж/ч.}$$

Здесь z — общее изменение валентности; F — число Фарадея (Кл/г-экв.) (теплота реакции берется с отрицательным знаком, так как эта энергия потребляется из общего расхода электроэнергии на процесс).

Столь большое количество выделяемого джоулева тепла, которое нужно скомпенсировать охлаждением регенерируемого раствора, вынуждает устанавливать специальную холодильную установку для глубокого охлаждения раствора, поступающего в регенератор. Эта установка, составляющая до трети стоимости регенератора, удорожает его эксплуатацию. Однако и в этом случае электрохимическая регенерация будет экономически более выгодной по сравнению с химической регенерацией и тем более с одноразовым использованием травильных растворов. Затраты на регенерационную установку практически окупаются уменьшением амортизационных отчислений за травильные машины из-за повышения в 1,5—2 раза их производительности по сравнению с одноразовым использованием раствора. При обработке из раствора травления

100 м² условных печатных плат в регенераторе извлекается примерно 31 кг меди (при фольге толщиной 50 мкм), которая ранее практически терялась. Многократно снижаются расходы химикатов на приготовление растворов и нейтрализацию сточных вод. Расход электроэнергии на регенерацию травильных растворов после вытравливания 100 м² условных печатных плат составляют около 300 кВт·ч, стоимость которой будет всего около 10% стоимости химикатов, затрачиваемых на приготовление растворов одноразового действия и их нейтрализацию после использования. Следует еще учесть большую точность травления ПП при использовании электрохимической регенерации, которая стабилизирует травильные характеристики растворов, позволяя устранять опасность перетравливания ПП.

Важной проблемой является контроль за полнотой регенерации травильных растворов с возможным управлением этим процессом. Для этого нужно выбрать такой физико-химический параметр растворов, который бы возможно точно коррелировался с травильными характеристиками раствора, а следовательно, и с его составом. При неполном окислении ионов железа (II) в растворе в ходе регенерации во избежание просачивания газообразного хлора в атмосферу (желательно, чтобы концентрация FeCl₂ в регенерированном растворе была не ниже 10 г/л) нельзя использовать для контроля метод окислительно-восстановительного потенциала, который будет в этом случае практически нечувствительным. То же относится и к методам электропроводности, спектрофотометрии, вязкости, плотности. Наиболее чувствительным оказался метод предельных токов диффузии для анодного окисления ионов железа (II). Последние окисляются в условиях диффузионного контроля, и на поляризационных кривых появляется «площадка» анодных токов окисления ионов железа (II), независимых в широком интервале от потенциала электрода (рис. 13). Величина этого тока будет пропорциональна содержанию ионов железа (II) в растворе. Более чувствительным будет метод при использовании вращающегося дискового платинового

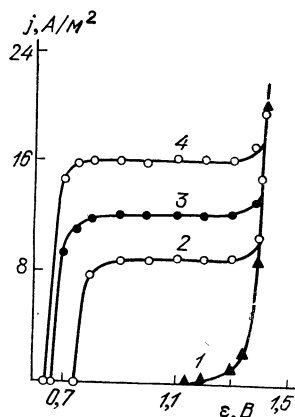


Рис. 13. Предельные плотности тока анодного окисления ионов железа (II) и меди (I) на платиновом дисковом электроде в хлоридных травильных растворах с KCl 2 моль/л; скорость вращения 16 с⁻¹; $t = 40^\circ\text{C}$; содержание реагентов, моль/л: 2,0 CuCl₂ (1); 1,0 FeCl₃ + 0,2 FeCl₂ (2); 2,0 CuCl₂ + 0,2 CuCl (3); 2,0 CuCl₂ + 0,3 CuCl (4)

анода, который позволяет стандартизировать условия перемешивания и толщину диффузионного слоя у электрода.

На вспомогательном электроде в таком датчике пойдет процесс неполного восстановления ионов железа (III) и меди (II). Их концентрация в растворе будет намного выше, чем ионов железа (II); кроме того, поверхность вспомогательного электрода будет значительно больше, чем у дискового электрода. Поэтому выход анодного тока на предельную величину еще не приведет к сильной поляризуемости катода, несмотря на значительно меньшее перемешивание раствора у его поверхности. Это упрощает устройство датчика, на который достаточно подать напряжение порядка 0,5 В, чтобы вывести анодный процесс на предельную плотность тока. Тогда ток, протекающий через датчик, будет пропорционален концентрации ионов железа (II) в растворе. Величина уменьшения тока в датчике и будет характеризовать полноту регенерации раствора.

При концентрации железа (II) в растворе в пределах 40—50 г/л, температуре 40°С и частоте вращения электрода около 1500 мин⁻¹ чувствительность метода составляет 0,5—1 г/л ионов железа (II).

Установки электрохимической регенерации травильных растворов, работающие в рецикле с процессом травления, созданы в СССР и внедряются в практику.

Начальные отечественные регенераторы были основаны на извлечении меди из отработанных травильных растворов в порошкообразном виде при относительно высоких плотностях тока. Регенератор был снабжен титановыми сегментными катодами, насаженными на общем валу. Посредством последнего катодный комплект периодически, каждые 5 мин, извлекался из раствора. При круговом движении катодов с них капроновыми щетками счищается в сборник осевшая медная губка. Последняя затем смывается слегка подкисленной водой, промывается, высушивается и отправляется на переработку.

В регенераторах второго поколения (рис. 14 и табл. 3), которые более просты по конструкции, чем первоначальный вариант, использован принцип катодного осаждения монолитной меди. Для этого титановые катоды первоначально гальванически омедняют в обычной серноокислой ванне меднения; загрузку катодов в регенератор проводят под током. Процесс регенерации осуществляют в условиях интенсивной циркуляции электролита, а также перекачкой его внутри регенератора. При этом извлечение меди из раствора невелико — около 0,5 г/л. Малое количество извлечения меди, т. е. только частичная регенерация раствора, позволяет работать без разделения диафрагмой катодного и анодного пространств. Это обстоятельство, а также сравнительно невысокие плотности тока (для медно-хлоридных растворов около 10 А/дм²) снизили рабочее напряжение на регенераторе, уменьшив нагрев раствора при регенерации.

Таблица 3. Некоторые технические характеристики регенераторов типа УЭХР-2

Параметры	Вид раствора	
	Железомедно-хлоридный	Медно-аммонийный
Токовая нагрузка, А	3000	6000
Производительность по извлекаемой меди, кг/ч	2,0	4,0
Потребляемая мощность, кВт	20	35
Источник питания	ВАК-3200	ВАК-6300
Напряжение постоянного тока, В	4,0	4,0
Габаритные размеры, мм; занимаемая площадь, м ²	1100×800×1300; 12	

Во время процесса характер катодного осадка меди постепенно меняется; на его поверхности появляются отдельные губчатые отложения, что сильно снижает выход по току. Это ограничивает длительность работы регенератора до нескольких часов, после чего катоды вынимаются и наращенный металл вручную сдирается без нарушения целостности омедненной основы. После промывки такие листы используются как цветной металлолом.

Технико-экономическая оптимизация работы комплекса травильная машина — регенератор. Технико-экономическая оптимизация работы комплекса травильная машина — регенератор предполагает достижение минимальной стоимости передела. Это усложняется отсутствием единой продукции, проходящей через совмещенные технологические процессы травления и регенерации. Если конечным продуктом процесса травления являются печатные платы, то основным продуктом процесса регенерации будет травильный раствор, а побочным — выделенная медь.

Предложено [33] использовать в качестве единого показателя единицу площади полученных печатных плат — основного продукта комплекса, так как эффективность работы регенератора связана с интенсивностью извлечения из раствора стравлённой меди, количество которой тоже пропорционально площади изготовленных плат.

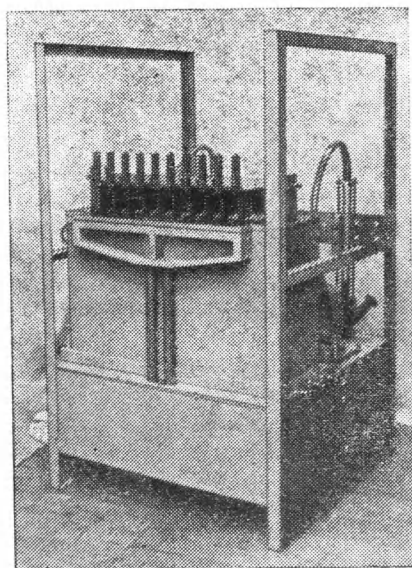


Рис. 14. Общий вид отечественной установки электрохимической регенерации травильных растворов УЭХР-2

Оптимизация работы комплекса усложняется противоположным влиянием ряда технологических параметров на показатели процессов травления и регенерации. Увеличение степени истощенности раствора в травильной машине уменьшает скорость травления, но зато повышает полезное использование тока (выход по току) в регенераторе. Повышение температуры (в допустимых пределах) благоприятствует травлению, но ухудшаются показатели регенератора. Использование более концентрированных растворов может улучшить их травильные характеристики, но и увеличатся потери химикатов веществ при механическом уносе раствора с печатными платами и катодной медью. Проведение регенерации на более интенсивных токовых режимах позволит уменьшить габариты регенератора, однако это приведет к повышенному расходу электроэнергии и потребует больше затрат на охлаждение электролита. Нужно еще учитывать и довольно сложное влияние отдельных технологических параметров на качество травления, которое не всегда можно оценить экономическими показателями.

Цеховая себестоимость $C_{ц}$ операции травления в комплексе с регенерацией (или без нее) включает в себя стандартную структуру производственных расходов, но учитывает основные химико-технологические факторы — скорость травления v и выход по току при регенерации B_T , которые будут зависеть от принятых режимов процесса:

$$C_{ц} = Z + H + E_T + E_P + C_x - C_m,$$

где Z — зарплата операторов технологического комплекса, руб., H — цеховые накладные расходы, руб., E_T — стоимость электроэнергии, расходуемой травильной машиной, руб., E_P — стоимость электроэнергии, расходуемой регенератором и холодильной машиной, руб., C_x — стоимость электролита, необходимого для восполнения его потерь от уноса с платами и катодами регенератора, а также стоимость необходимых нейтрализующих растворов, руб. (эта же формула может быть использована и для расчета себестоимости травления печатных плат в растворах одноразового действия; в этом случае C_x будет включать в себя дополнительно и стоимость сменяемого электролита), C_m — стоимость металлической меди, извлеченной при регенерации.

Если v — скорость травления печатных плат, мкм/мин, δ — толщина медной фольги, мкм, то скорость выдачи печатных плат τ_B , мин $\tau_B = (\delta/v) (1 - K_1)$, где K_1 — коэффициент незаполненности конвейера травильной машины.

В травильных растворах одноразового действия, в которых при эксплуатации скорость травления непрерывно снижается, берет ее средняя величина за весь период использования раствора.

Часовая производительность травильной машины S_2 , м²/ч:

$$S_2 = \frac{n_1 S_1 60}{\tau_B} K_2 K_3,$$

где n_1 — число плат на одной позиции; S_1 — площадь одной пла-

ты, м²; K_2 — коэффициент, учитывающий подготовительно-заключительное время; K_3 — коэффициент использования оборудования по времени.

Основное технологическое время τ_1 операции травления 1 м² печатных плат, ч/м²:

$$\tau_1 = \frac{\tau_b}{n_1 S_1 60}.$$

Если количество операторов, обслуживающих комплекс травильная машина — регенератор, обозначим n_2 , а их часовую тарифную ставку K_4 , то зарплата операторов, отнесенная к 1 м² печатных плат:

$$З = n_2 \tau_1 K_4 \left(\frac{K_5 K_6}{K_2 K_3} \right),$$

где K_5 — коэффициент, учитывающий отчисления на соцстрахование; K_6 — коэффициент, учитывающий дополнительную заработную плату. Накладные расходы, руб./м²:

$$H = \frac{a_1 p_1 + a_2 p_2 + a_3 p_3 + a_4 + a_5}{S_2 \tau_{\text{год}}},$$

где a_1, a_2, a_3 — соответственно стоимость комплекса травильная машина — регенератор, стоимость занимаемой им части производственного здания и стоимость вспомогательного оборудования, руб.; p_1, p_2, p_3 — коэффициенты амортизационных отчислений; a_4 — годовой фонд зарплаты ИТР и другого обслуживающего персонала с учетом дополнительной зарплаты, отчислений на соцстрахование, руб.; a_5 — расходы по охране труда; $\tau_{\text{год}}$ — годовой фонд рабочего времени, ч.

Стоимость удельного расхода электроэнергии травильной машиной рассчитывается исходя из мощности ее двигателей $N_{\text{тр}}$, кВт, и основного технологического времени τ_1 :

$$E_7 = N_{\text{тр}} \tau_1 K_3 K_7 C_1,$$

где K_7 — коэффициент использования оборудования по мощности; C_1 — стоимость 1 кВт·ч электроэнергии переменного тока, руб.

В генераторе должна извлекаться вся медь, стравленная в травильной машине, за исключением меди, которая теряется с раствором, механически уносимым печатными платами и катодами регенератора. Это количество меди в расчете на 1 м² печатных плат будет

$$g_{\text{Cu}} = \delta d K_8 - \rho C_{\text{Cu}},$$

где d — плотность меди, г/см³; K_8 — коэффициент заполненности ПП (доля вытравливаемой поверхности); ρ — коэффициент уноса электролита, л/м² (условно рассчитывается на 1 м² протравленных ПП); C_{Cu} — концентрация меди в растворе, г/л.

С другой стороны, количество меди, выделяющейся в регенераторе:

$$g_{\text{Cu}} = Q q_{\text{Cu}} B_g,$$

где Q — количество протекшего электричества, А·ч; q — электрохимический эквивалент меди (1,185 г/А·ч), B_T — выход по току, доли.

Приравнивая эти уравнения и учитывая, что количество электроэнергии $W = QU$, где U — напряжение на регенераторе, B , находим удельный расход электроэнергии регенератором (кВт·ч переменного тока/г)

$$W_d = \frac{(\delta d K_8 - \rho C_{Cu}) U}{q B_T K_9},$$

где K_9 — КПД выпрямителя.

Стоимость электроэнергии, расходуемой регенератором и холодильной машиной на 1 м² площади печатных плат:

$$E_p = \left[\frac{(\delta d K_8 - \rho C_{Cu}) U}{q B_T K_9} + N_x \tau_1 K_7 \right] C_1,$$

где N_x — мощность холодильной машины, кВт.

Затраты на восполнение потерь электролита, уносимого с платами и катодами регенератора, а также на нейтрализацию сточных вод

$$C_x = \rho (C'_9 + K_{10} C_H),$$

где C'_9 — стоимость 1 л электролита без соли меди, руб.; C_H — стоимость 1 л нейтрализующего раствора, руб.; K_{10} — количество литров нейтрализующего раствора, необходимого на 1 л электролита.

Стоимость меди, получаемой в регенераторе:

$$C_M = (\delta d K_8 - \rho C_{Cu}) C_{\text{медь}},$$

где $C_{\text{медь}}$ — стоимость 1 кг получаемой меди, руб.

Окончательно себестоимость операции травления 1 м² печатных плат в рецикле с электрохимической регенерацией может быть выражена суммарной формулой

$$\begin{aligned} C_{\text{ц}} = & n_2 \tau_1 K_4 \frac{K_5 K_6}{K_2 K_3} + \frac{a_1 p_1 + a_2 p_2 + a_3 p_3 + a_4 + a_5}{S_2 \tau_{\text{год}}} + \\ & + N_{\text{тр}} \tau_1 K_3 K_7 C_1 + \left[\frac{(\delta d K_8 - \rho C_{Cu}) U}{q B_T K_9} + N_x \tau_1 K_7 \right] C_1 + \\ & + \rho (C'_9 + K_{10} C_H) - (\delta d K_8 - \rho C_{Cu}) C_{\text{медь}}. \end{aligned}$$

Полученное выражение позволяет выбрать с помощью ЭВМ наиболее экономичный режим работы комплекса травильная машина — регенератор по минимальной себестоимости с учетом качества травления. Для этого требуется описать математическими уравнениями, например, зависимости τ_1 и B_T от степени истощенности раствора, поступающего на регенерацию; зависимости τ_1 и B_T от температуры процесса и т. д.

ГЛАВА 3

ТРАВЛЕНИЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ РЕЗИСТАМИ

Выбор вида металлического резиста для ПП. При избирательном травлении печатных плат широко распространенным резистом является металлическое покрытие, наносимое гальванически. Вид металла (сплава) для резиста должен определяться исходя не только из его функциональных характеристик (высокой паяемости и т. д.), но и с учетом его химической стойкости в травильном растворе. Резист находится в электрическом контакте с вытравливаемым металлом, образуя гальваническую пару. Учитывая, что процесс травления протекает по электрохимическому механизму, очередность реагирования контактирующих металлов с раствором будет определяться потенциалами основного металла и резиста. В первую очередь будет травиться тот контактирующий металл, который обладает более отрицательным потенциалом, и пока компромиссный (рабочий) потенциал коррозионной пары при травлении не достигнет значения потенциала другого металла, последний не будет подвергаться травлению. С этой точки зрения был бы более предпочтительным (при прочих равных характеристиках) металлический резист, обладающий большим положительным собственным потенциалом, чем потенциал вытравливаемого металла. В данном случае резист, не реагируя с раствором, не имел бы после травления на своей поверхности оксидных пленок, которые приходится химически удалять перед последующей пайкой. Однако при этом значительно снижается точность травления, которая во многом определяет качество печатных плат.

При более положительном потенциале у металлического резиста, контактирующего с основным металлом, травление (растворение) последнего будет осуществляться вследствие образования как коррозионных микропар на основном металле, так и коррозионной макропары металл — резист. Доля вытравливаемого металла за счет действия микро- и макропар будет определяться соотношением поверхностей резиста и травящегося металла, степенью экранирования последнего твердыми продуктами травления, каталитичностью катодных превращений и шириной участков резиста и вытравливаемого металла. В результате анодная и катодная стадии травления будут протекать с равной эквивалентной скоростью, когда растворение металла должно сопровождаться реагированием строго определенного (эквивалентного) количества травителя. Поэтому дополнительному, протекающему через резист, катодному току, должно соответствовать такое же количество дополнительного анодного тока, протекающего через основной вытравливаемый металл. Этот добавочный анодный ток будет сосредоточен на тех участках вытравливаемого металла, которые образуют коррозионную макропару с минимальным внутренним сопротивлением. Этими участками металла, непосредственно соприкасающимися с резистом, будут те места травления, которые вытравливать нежелательно.

Металлический резист, более электроотрицательный, чем основной металл, можно применять только в том случае, если он склонен к относительно быстрой анодной пассивации, т. е. к сильному торможению растворения металла в условиях внешней токовой нагрузки. Разновидностью анодной пассивации является пассивация металлов (сплавов) в окислительных растворах, если процесс травления идет по электрохимическому механизму.

Склонность металла к пассивации зависит от его вида, состава раствора, температуры и других факторов. Началу пассивации предшествует накопление на поверхности анодного металла твердых продуктов его окисления, которые затрудняют диффузионные процессы. Поэтому до начала пассивации имеется индукционный период, в течение которого металл окисляется, находясь в активном состоянии.

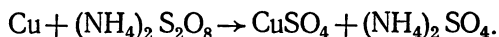
Перевод анодного металла в пассивное состояние еще не прекращает полностью его растворения, которое, однако, идет обычно с многократно меньшей скоростью, чем у активного анода.

При контакте основного металла с более электроотрицательным резистивным металлом в травильном растворе в первую очередь начинает травиться резист. При этом его скорость травления будет значительно выше, так как основной металл будет выполнять функции дополнительной катодной поверхности в образовавшихся макропарах с резистом. Увеличение анодного тока на резистивном металле (временное усиление его травления) ускорит его пассивацию со смещением потенциала всей контактирующей пары к более положительным значениям. Только после этого начинает травиться основной металл.

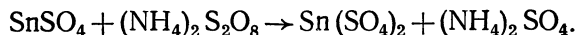
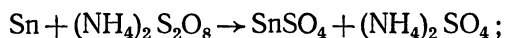
Уменьшению длительности индукционного периода, в течение которого основной металл не травится, способствуют большая склонность металла резиста к пассивации и все факторы, увеличивающие скорость травления, — повышение температуры, интенсификация перемешивания и т. п. При этом снижается и абсолютное количество металла резиста, подвергнувшееся травлению, уменьшается количество оксидной пленки на поверхности резиста.

В качестве металлического резиста часто используют сплав ПОС-61, наносимый на медную основу гальваническим путем. Такой сплав содержит 61% олова и 39% свинца, что соответствует образованию их эвтектики с минимальной температурой плавления. Для ПП с такими резистами, однако, непригодны кислые хлоридные травильные растворы, в которых резист обладает сравнительно высокой химической активностью. Для травления таких плат пригодны или кислые сульфатные или же щелочные травильные растворы, в которых резист из ПОС-61 сравнительно быстро пассивируется при его контакте с медью.

Особенности процессов травления меди в персульфатных растворах. Для травления ПП с металлическими резистами используются растворы персульфата аммония концентрацией 250 г/л с добавкой 60 г/л H_2SO_4 . Суммарная реакция травления меди в подобных растворах может быть описана уравнением

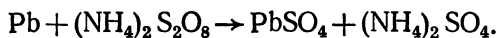


Сплав ПОС-61 в таких растворах является относительно стойким, хотя и обладает более отрицательным потенциалом, чем медь. Поэтому при опускании ПП с резистом из сплава ПОС-61 последний начинает травиться в первую очередь [34]:



Олово дает хорошо растворимые продукты в этих растворах. Свинец окисляется персульфатом аммония до сульфата свинца

(II), который обладает низкой растворимостью в серноокислых растворах:



Накопление PbSO_4 на поверхности резиста приводит к пассивации резиста со смещением потенциала металла III к более положительным значениям, когда начинается травление меди. Длительность индукционного периода, когда не травится медная основа, а окисляется только резист, зависит от интенсивности процесса окисления сплава ПОС-61. Он будет уменьшаться при контакте ПОС-61 с медью, когда последняя будет выполнять функции дополнительных катодных участков в коррозионных гальванопарах. Резкое уменьшение индукционного периода, а следовательно, и глубины окисления резиста происходят в машинах струйного типа, работающих с интенсивным перемешиванием раствора.

Травильные характеристики персульфатных растворов не вполне удовлетворяют потребителей. В неперемешиваемых растворах при $+40^\circ \text{C}$ скорости травления меди составляют 2,5—3 мкм/мин; в машинах струйного типа они повышаются до 10 мкм/мин. Таким образом, для вытравливания платы с фольгой в 50 мкм в автоматах струйного типа затрачивается около 5 мин, а в регенерируемых железомедно-хлоридных растворах время травления не превышает 1,5—2 мин.

Меньшая скорость травления меди в растворе персульфата аммония не связана с низкой окислительной силой иона персульфата, стандартный потенциал превращения которого составляет 2,01 В, т. е. на 1,24 В положительнее, чем у ионов железа (III). Правда, потенциал меди в серноокислом растворе будет тоже положительнее, чем в хлоридном растворе (0,34 В вместо 0,05 В), но все равно ЭДС коррозионной гальванопары $\text{Cu}|\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ будет на 0,95 В выше, чем у пары $\text{Cu}|\text{Fe}^{3+}, \text{Cl}^-$.

Пониженные скорости травления меди в персульфатном растворе связаны с тем, что процесс реагирования иона персульфата протекает не с диффузионным контролем, а имеет каталитический характер [35]. Кроме того, соединения меди (I), образующиеся промежуточно при травлении, имеют в серноокислых растворах низкую растворимость. Предварительное окисление меди до одновалентного состояния приводит к формированию на поверхности меди тонкого сплошного слоя Cu_2O . Это, однако, не прекращает растворения меди, но изменяет его механизм. Закись меди является *p*-полупроводником, обладающим проводимостью по электронам (вернее, по «дыркам») и ионам меди (I). Катодная и анодная стадии коррозионного процесса в этом случае будут пространственно разделены. Катодная стадия — восстановление ионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ — будет происходить на границе пленка — раствор; окисление меди до ионов меди (I) — на границе металл — пленка. Через пленку будет наблюдаться миграция ионов меди (I) по катионным вакансиям, образующимся при внедрении ионов меди (II) вместо ионов меди (I) в кристаллическую решетку пленки. Последнее будет равноценно проте-

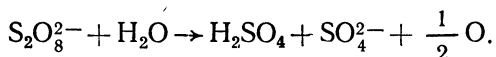
канию отрицательных зарядов от границы пленка — раствор к металлу.

С наружной стороны закисная пленка постоянно возобновляется и затем растворяется под окисляющим воздействием персульфата



Переход процесса травления на твердофазный механизм, при котором окисляющаяся медь сразу образует твердую Cu_2O без промежуточной стадии перехода ионов меди в раствор, и обуславливает в основном меньшие скорости травления в персульфатных растворах.

Другим недостатком персульфатных растворов является их неустойчивость. Потенциал превращения персульфата более положителен, чем потенциал кислородного электрода, поэтому со временем наблюдается постепенное ухудшение травильных характеристик растворов, вызванное самопроизвольным разложением персульфата, особенно в условиях повышенных температур:



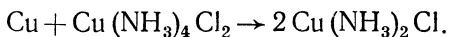
Эта реакция несколько замедляется в присутствии добавки серной кислоты.

К недостаткам персульфатных растворов избирательного травления меди относится и практическая невозможность их полной регенерации. Их электрохимическая регенерация малоэффективна — при пропускании раствора через катодное пространство в первую очередь реагируют на катоде ионы персульфата, на аноде же они могут образоваться параллельно с выделением кислорода только в случае низких температур (обычно не выше 20°C) на электродах с высоким перенапряжением кислорода (платиновых).

Рекомендована [36] химическая регенерация таких растворов, в ходе которой истощенные растворы должны подвергаться глубокому охлаждению. При этом из них выпадает двойная соль состава $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; раствор же после корректировки по всем компонентам снова может быть использован для травления. Этот метод регенерации, однако, не позволяет поддерживать скорость травления постоянной; не решен вопрос о путях использования выделявшейся двойной соли.

Медно-аммонийные травильные растворы. Более предпочтительными для печатных плат с металлическими резистами являются медно-аммонийные (щелочные) растворы травления. В присутствии большого количества ионов аммония в слабощелочной среде образуются сравнительно прочные комплексные ионы одновалентной меди состава $\text{Cu}(\text{NH}_3)^+_2$, константа нестойкости которых равна $1,35 \cdot 10^{-11}$ [16]. В присутствии хлоридов стойкость их повышается, очевидно, вследствие образования полилигандных аммиачно-хлоридных комплексов. Такие комплексы обладают относительно хорошей растворимостью.

Высокая стойкость аммиачных комплексов меди (I) придает ионам меди (II), образующим в таких растворах комплексы состава $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{+4}$, окислительные свойства по отношению к металлической меди, которая относительно быстро травится в медно-аммиачных растворах по следующему суммарному уравнению:



Для травления меди были рекомендованы [46] пятикомпонентные медно-аммиачные растворы, в состав которых входили CuCl_2 , NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и аммиак NH_3 ; посредством последнего pH^* раствора доводился до 9—9,5. (Для нейтральных растворов $\text{pH}=7$; при подкислении растворов pH уменьшается; в 1М H_2SO_4 $\text{pH}=0$; при подщелачивании растворов pH возрастает до 14 в 1М KOH .)

В медно-аммиачных растворах время травления ПП с медной фольгой толщиной 50 мкм составляло в травильных машинах струйного типа 2,5 мин. Время травления таких же ПП в персульфатных растворах превышает 5 мин.

Применение лятикомпонентных медно-аммиачных растворов на практике ограничено из-за трудности контроля его состава. Основным препятствием является высокая летучесть аммиака из раствора, особенно при использовании его в травильных машинах струйного типа. Это приводит к ухудшению травильных характеристик, к необходимости частой корректировки раствора по аммиаку, а также резко ухудшает условия работы обслуживающего персонала.

Лучшими характеристиками обладают медно-аммонийные травильные растворы [37] состава, г/л: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —135, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ —220, NH_4Cl —55, их pH равен 8,5. Достигается это значение использованием большой концентрации карбоната аммония в растворах. Парциальное давление аммиака над таким раствором при 40° С примерно в 6 раз ниже, чем над медно-аммиачным раствором. Соответственно меньше и потери аммиака при использовании растворов в травильных машинах струйного типа. Состав раствора контролируется только по общей меди, pH среды (который корректируется введением карбоната аммония) и общему хлору.

В таком растворе процесс травления также имеет электрохимическую природу [38] и характеризуется совмещенными анодной (растворение меди) и катодной (восстановления ионов меди (II)) стадиями. Конечным продуктом обеих стадий будет одно и то же соединение — аммиакатные комплексы меди (I). Скорость процесса определяется одновременно затрудненностью диффузионного отвода продуктов травления от поверхности травящегося металла в объем раствора и замедленностью гомогенной химической реакции распада комплекса $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{+4}$ до реакционно-активного иона $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{+2}$, а при сильном перемешивании и под-

* pH раствора равен отрицательному логарифму активности ионов водорода: $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$.

водом окислителя к реакционной поверхности [39]. Процесс травления меди в таких растворах сопровождается формированием на ее поверхности твердофазной пленки продуктов окисления меди. В отсутствие хлоридной добавки в растворе такая пленка состоит в основном из закиси меди (I) [40], растворение которой довольно замедленно. При достаточно большом количестве хлоридов в растворе в состав такой пленки входит в основном CuCl , быстро растворяющаяся в электролите. Это и служит, наряду с образованием более растворимых аммиачно-хлоридных комплексов меди (II), причиной значительного ускорения травления меди в медно-аммонийных растворах с добавками хлоридов (рис. 15).

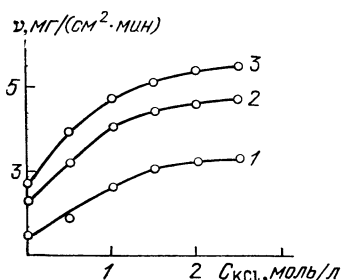


Рис. 15. Влияние концентрации добавки KCl на скорость травления меди в медно-аммиачном растворе состава, моль/л: CuSO_4 — 0,5; NH_3 (вод) — 2,5 при 40°C при частоте вращения образца, с⁻¹: 5 (1); 17 (2); 33 (3)

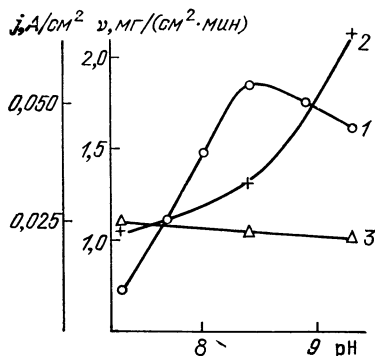
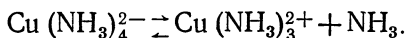


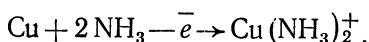
Рис. 16. Влияние рН медно-аммиачного травильного раствора на скорость химического травления меди (1), предельные токи анодного растворения меди (2) и катодного восстановления аммиачных комплексов меди (II) (3) при 40°C в растворах, моль/л: NH_3 (вод) — 3,0; NH_4Cl — 1,5 с добавками CuCl_2 — 0,5 (1, 3) и ZnCl_2 — 0,5 (2)

Максимальная скорость травления меди отмечается в сравнительно узком интервале рН раствора (рис. 16). В таких растворах с $\text{pH} > 9$, когда увеличивается содержание свободного аммиака, затрудняется катодная стадия процесса травления. Как было показано [39], стадии реагирования аммиачного комплекса меди (II) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ с медью предшествует химическая стадия его частичного распада с образованием коррозионно-активного иона $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$:



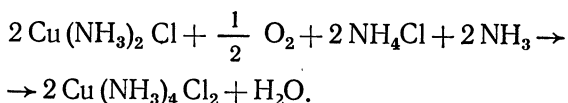
Избыток свободного аммиака в растворе тормозит эту стадию. В растворах с $\text{pH} < 8$, когда снижается концентрация свободного аммиака, катодная стадия травления облегчается, но зато значи-

тельно затрудняется его анодная стадия, идущая с участием свободного аммиака:



Основным путем интенсификации процесса травления, кроме поддержания оптимального состава раствора, является энергичное перемешивание раствора. В травильных машинах струйного типа время травления ПП в трехкомпонентных растворах составляет 2,5 мин, т. е. примерно столько же, сколько и в пятикомпонентном медно-аммиачном растворе, и в 2 раза ниже, чем в персульфатном растворе. При этом фактор травления равен 5,8 в отличие от 2,2 в персульфатном растворе.

В травильных машинах струйного типа медно-аммонийный раствор подвергается частичной саморегенерации вследствие легкого реагирования ионов меди (I) с кислородом воздуха



Это стабилизирует характеристики процесса травления. Накопление соединений меди в растворе без его регенерации, однако, вынуждает выводить часть раствора из циркуляции на последующую нейтрализацию. Учитывая, что в растворе постепенно накапливается травленая медь, обладающая такими же свойствами, что и исходная соль меди, для замены отработанной части раствора необходимо использовать раствор без CuCl_2 . Если механические потери раствора равны 5% и превышение концентрации меди в отбираемом растворе над начальной составляет тоже 5%, то на каждые 100 м² вытравленных условных печатных плат нужно отбирать при самопроизвольной воздушной регенерации почти 450 л раствора. При этом на корректировку раствора расход $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ составит 100 кг, NH_4Cl — 26 кг и потребуется около 10 л 25%-ного раствора аммиака. Кроме того, возникает проблема нейтрализации отбираемых растворов, решение которой осложнено присутствием таких сильных лигандов ионов меди, как NH_3 и Cl^- . При нейтрализации слабощелочного раствора кислотой аммиакатный комплекс меди (II) переходит в хорошо растворимый хлорид меди. Это приводит к относительно высокой концентрации меди в сточных водах при использовании обычных методов нейтрализации.

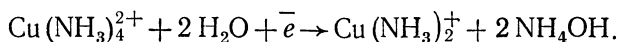
Электрохимический метод регенерации медно-аммонийных травильных растворов [41] отличается от метода электрохимической регенерации кислых железомедно-хлоридных растворов. Из травильной машины струйного типа медно-аммонийный раствор выходит практически без ионов меди (I), которые быстро окисляются кислородом воздуха вскоре после своего образования. Отсутствие этих ионов и относительно высокая концентрация окислителя в растворе снижают катодный выход по току для меди.

Анодный процесс при регенерации медно-аммонийных травильных растворов имеет свои трудности. В частности, наблюдается отсутствие ионов меди (I) в регенерируемых растворах после травильных машин струйного типа. Это нарушает основное требование, которое предъявлялось в электрохимической регенерации хлоридных травильных растворов, — эквивалентность полезных катодных и анодных процессов. При регенерации медно-аммонийных растворов полезный анодный процесс — регенерация окислителя — практически отсутствует (кроме окисления ионов меди (I), побочно образовавшихся на катоде при регенерации). Слабощелочной характер раствора значительно облегчает анодный процесс выделения кислорода, смещая его равновесный потенциал к значительно более отрицательным величинам, чем в кислых растворах. Первоначальное образование при этом атомарного кислорода будет приводить к окислению графитовых анодов. Данные растворы имеют, кроме того, в своем составе реакционно-активный компонент — ионы аммония, которые могут подвергаться окислению или непосредственно на аноде или же в ходе вторичных реакций, взаимодействуя с первичными анодными продуктами. Последнее, будучи, с одной стороны, нежелательным из-за излишнего расхода химических продуктов, позволяет устранить выделение в атмосферу газообразного хлора, который почти весь реагирует с ионами аммония. Это упрощает конструкцию регенераторов, позволяя делать их открытого типа без отсоса и поглощения анодных газов.

В таких регенераторах в качестве катодов применяется листовый титан, аноды выполняются графитовыми. В них не требуется разделять электродные пространства диафрагмой. Процесс регенерации происходит непрерывно с подачей регенерируемого раствора в нижнюю часть электролизера. При этом более легкий регенерированный раствор с частично удаленной из него медью вытекает из верхней части электролизера.

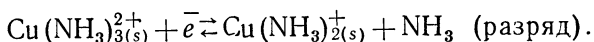
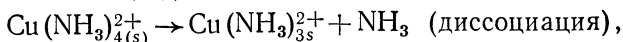
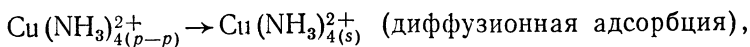
Относительно невысокая концентрация меди в растворе, меньшая склонность катодной меди в аммонийных растворах к образованию губчатых осадков позволяют работать на более низких, чем при регенерации железомедно-хлоридных растворов, плотностях тока. Это снижает производительность регенератора, но зато сильно уменьшает количество выделяющегося джоулевого тепла, позволяя обойтись без специальных холодильников для раствора.

На катоде первоначально происходит неполное восстановление ионов меди (II)

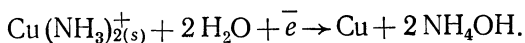


Этот процесс протекает со смешанным контролем по стадиям диффузии и химической реакции. Изучение электрохимической реакции восстановления ионов меди (II) по ее компонентам показало, что в ходе ее протекания выделяется только одна молекула аммиака. Замедленная химическая реакция предшествует стадии переноса заряда. Это позволяет сделать вывод, что электрохимически активным ионом будет комплексный ион вида $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}_3$,

образование которого из стабильного иона $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ является замедленной стадией. Поэтому катодное восстановление ионов $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ в ходе как электрохимической регенерации, так и травления можно представить протекающим по следующим укрупненным стадиям:



После достижения предельной плотности тока (диффузии и реакции) для этого процесса начинается выделение металлической меди, идущее путем разряда ионов $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{+}$, которые образуются на первой катодной стадии:



Этот процесс протекает без заметных химических затруднений и сопровождается также появлением предельной плотности тока (рис. 17), который заметно больше предельного тока редокс-превращения ионов меди (II) до одновалентного состояния (первая потенциальная ступень). Это в основном обусловлено экранированием части поверхности катода пленкой CuCl (и Cu_2O) в области первого предельного тока, которая устраняется в результате образования меди на катоде. Вследствие этого истинная реакционная поверхность катода (и площадь диффузии реагирующих ионов) будет значительно больше для второго катодного процесса.

Регенерацию осуществляют при плотности тока порядка 10 А/дм^2 и температуре около 40°C с таким протеканием через регенератор раствора, чтобы уменьшать в нем содержание меди на $5\text{--}10 \text{ г/л}$. При этом медь осаждается в плотной монолитной форме с выходом по току $60\text{--}65\%$ без сопутствующего выделения водорода. Катодная медь не прилипает к титановой основе, на поверхности которой постоянно присутствует оксидная пленка. Это позволяет периодически удалять с катодной основы осадившуюся медь.

Подобный способ относительно длительного наращивания катодной меди в растворе, обладающем высокой агрессивностью,

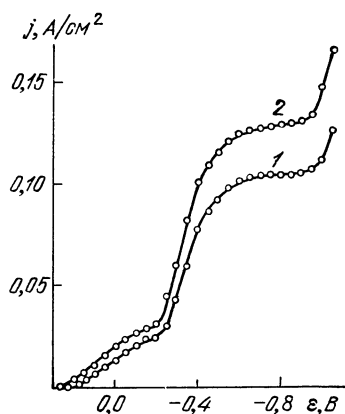
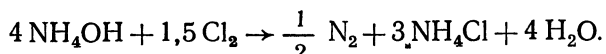


Рис. 17. Поляризационные зависимости катодного восстановления ионов меди (II) на платиновом электроде в медно-аммонийном травильном растворе при 20°C с концентрацией CuCl_2 моль/л: 0,75 (1); 1,0 (2)

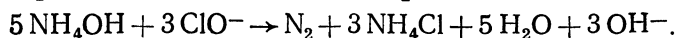
имеет и свои недостатки. В любой период бездействия регенератора катодная медь будет довольно быстро растворяться в электролите. Поэтому регенератор должен быть снабжен автоматическим устройством выемки катода из раствора при любом обесточивании регенератора (или с автоматическим сливом из него раствора в этот период). В процессе осаждения происходит заметное увеличение шероховатости катодной меди и рост на ней дендритов металла. Это снижает истинную плотность тока и выход по току меди. Поэтому наращивание меди не должно превышать нескольких часов. Для облегчения сдирки катодной меди основы катода должны быть экранированы по торцам рейками из непроводящего материала.

В ходе катодного процесса происходит изменение состава раствора, в частности, некоторое накопление в нем одновалентной меди. При катодном выходе по току, равном 60%, из каждой семи ионов меди (II), прореагировавших на катоде, три разрядятся до металлической меди, а четыре образуют ионы $\text{Cu}(\text{NH}_3)^+_{2-}$. При появлении ионов меди (I) в растворе анодный ток в первую очередь будет затрачиваться на их окисление. Из-за низкой концентрации ионов меди (I) этот процесс в регенераторе будет происходить на предельной плотности тока, когда потенциал анода уже сместится в положительном направлении до начала следующих анодных процессов. Обильное выделение на аноде газов, являющихся сильными окислителями (хлор, кислород), может устранить прямое анодное окисление ионов меди (I), которые будут при этом окисляться в основном в прианодном слое образовавшимися газами.

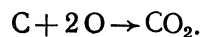
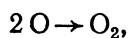
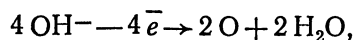
Непосредственного окисления ионов аммония на графитовых анодах в медно-аммонийных растворах не наблюдается. При достижении потенциала «хлорного процесса» на анодах начинается выделение газов, в которых обнаруживаются азот, кислород, углекислый газ. Наличие хлора не отмечается ни в газах, ни в растворе. Выделение азота происходит в результате вторичного процесса — взаимодействия аммиака с первично образующимся хлором



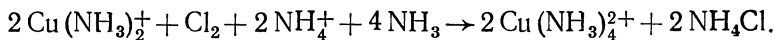
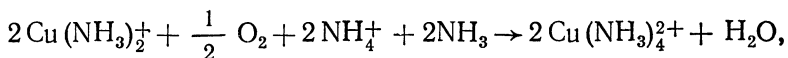
Этот процесс ускоряется из-за возможного реагирования хлора с ионами гидроксила с образованием гипохлорита, который и окисляет аммиак уже в объеме раствора:



Вторичным процессом, вероятно, является и образование CO_2 :



Образующиеся хлор и кислород, попадая в раствор, энергично реагируют с оставшимися ионами меди (I), в результате чего выходящий регенерированный раствор содержит медь только в двухвалентной форме:



Соотношения между долями анодного тока, расходуемыми на отдельные парциальные процессы (выходами по току B_T), будут зависеть от рабочей плотности тока, состава раствора, температуры и некоторых других факторов. В трехкомпонентном медно-аммонийном растворе при сравнении металлической меди $\Delta \text{Cu}^0 = 5$ г/л температуре 40°C и плотности тока 10 A/дм^2 , когда катодный $B_T \approx 60\%$, парциальные анодные B_T для отдельных процессов будут равны: для обратного окисления ионов меди (I) около 25%, для окисления аммиака до азота около 43%, выделения кислорода около 13%, образования CO_2 около 4%. Из этих процессов только выделение азота сопровождается расходом компонента раствора (аммиака); реакция образования CO_2 влечет за собой некоторое разрушение анодов. Остальные процессы не изменяют состава раствора с учетом его саморегенерации кислородом воздуха в травильной машине.

Состав анодных газов зависит от примененного токового режима регенерации (табл. 4). Повышение рабочей плотности тока увеличивает долю анодного тока, расходуемого на выделение O_2 , и снижает относительное содержание азота в анодных газах, т. е. уменьшает долю тока, затрачиваемого на окисление аммиака.

При норме механических потерь раствора в комплексе травильная машина — регенератор, равной 1 л/кг извлекаемой меди, напряжении на регенераторе, равном 2 В и $B_T = 60\%$, расход химических веществ в расчете на 100 м^2 условных ПП (при выполнении расхода CuCl_2 за счет растворения меди при травлении) составит, кг: NH_4Cl — 2,3; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — 4,7; 25%-ный раствор аммиака (расход последнего удвоен с учетом его потерь на испарение) — 19 кг (20,8 л). При этом будет израсходовано 75 кВт·ч постоянного тока и получено 21,4 кг металлической меди. Значительно уменьшится по сравнению с одноразовым использованием раствора расход химикатов на нейтрализацию отработанных и механически потерянных растворов. Естественно, что при оценке технико-экономических показателей регенерационного процесса должны

Таблица 4. Состав анодных газов при регенерации медно-аммонийного травильного раствора при 40°C

$i_a, \text{ A/дм}^2$	Состав газа, об. %		
	O_2	CO_2	N_2
5	23,7	7,9	69,4
10	25,9	8,5	65,6
20	36,3	7,3	56,4

быть учтены дополнительные амортизационные отчисления на регенератор и производственные площади под ним.

К недостаткам метода электрохимической регенерации медно-аммонийных растворов относится некоторое сгорание графитовых анодов. В расчете на 100 м² условных ПП оно составит, однако, всего 0,135 кг. Электрохимическому сгоранию анодов сопутствует примерно такое же их механическое разрушение, поэтому общий расход графитовых анодов будет 0,27 кг на 100 м² ПП. Механическое выкрашивание графитированных частиц приведет к появлению взвеси в растворе, что, возможно, потребует его фильтрации.

Для контроля за полнотой регенерации медно-аммонийных растворов используются датчики, аналогичные датчикам для железо-медно-хлоридных растворов. Датчики основаны на определении предельной плотности тока диффузии окисления ионов меди (I) в регенерированном растворе. Учитывая полноту окисления ионов меди (I) в регенерированном растворе, в этом случае может быть использован контроль по величине окислительно-восстановительного потенциала. Более сильно сказывается на скорости травления изменение pH раствора (см. рис. 16), который должен поддерживаться в интервале 8,3—8,5. Поэтому регенератор необходимо снабдить датчиком типа pH-метра; постоянство pH травильного раствора должно поддерживаться корректированием раствором, содержащим только $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и NH_4Cl .

Даже при использовании электрохимической регенерации медно-аммонийных растворов будут наблюдаться некоторые потери раствора, связанные, например, с механическим уносом вытравленными печатными платами, вентиляцией, чистой оборудовании. Разработан метод очистки отходов концентрированных медно-аммонийных растворов. В эти отходы в замкнутом резервуаре с паровой «рубашкой» вводится раствор NaOH до достижения pH = 12,5—13. Раствор нагревается до 75—80° С. Аммиакатные, хлоридные, а также купритные комплексы меди (II) разлагаются с выпадением оксида меди (II). Из раствора испаряется аммиак, который может быть подан для поглощения в регенерируемый травильный раствор. Растворы после удаления соединений меди декантацией (слив жидкой фазы после отстаивания твердого осадка) отделяются от оксида меди (II) и подаются на нейтрализацию раствором кислоты, после чего сбрасываются в сточные воды без вредных примесей. Метод позволяет почти полностью возвратить растворенную медь и потерянный аммиак (около 2 кг на 100 м² печатных плат).

Металлические резисты из сплава ПОС-61 подвергаются некоторому воздействию медно-аммонийных растворов с образованием поверхностной пассивной пленки, количество которой значительно меньше, чем при травлении в персульфатных растворах. Такая пленка легко снимается в течение 1—3 мин в растворе, содержащем, г/л: соляную кислоту ($d=1,19$ г/см³) — 60; тиомочевину — 90; этиловый спирт — 5; синтанол ДС-10-1.

Отмечается большое отличие в активности компонентов резистивного сплава олово — свинец в пересульфатных и медно-аммонийных травильных растворах. В растворе первого вида оба компонента сплава выполняли свое функциональное назначение — олово улучшало паяемость покрытий, свинец был пассивирующим компонентом. В медно-аммонийном растворе обе эти функции выполняет олово, а свинец способствует большему разрушению резиста и ухудшает его паяемость. Поэтому было рекомендовано [42] использовать для печатных плат, травящихся в этих растворах, сплав ОС-95 в качестве резиста. Наличие в таком резисте 5% свинца будет являться достаточной гарантией против появления «оловянной чумы» при низких температурах эксплуатации. Использование таких резистивных покрытий не приведет к увеличению расхода олова. Малое коррозионное воздействие медно-аммонийных растворов на такие покрытия позволяет снизить толщину резиста с 15—18 мкм ОС-61 до 10—12 мкм ОС-95.

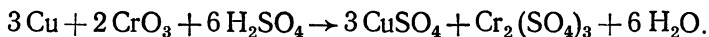
Для нанесения подобного резиста был разработан борфтористоводородный электролит следующего состава, г/л: $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ (по Sn^{2+}) — 21—22, $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ (по Pb^{2+}) — 0,8—1; H_3BO_3 — 20—25; HBF_4 (общ.) — 250—300; столярный клей — 3—4; гидрохинон — 0,8—1. Условия работы: температура +18°С; катодная плотность тока 1,5—2 А/дм²; выход по току около 100%, в качестве анода используется сплав 95% Sn и 5% Pb. В таком электролите скорость осаждения примерно в 1,5 раза больше, нежели при использовании сплава ОС-61, и несколько выше рассеивающая способность.

Универсальные хромовокислые травильные растворы. В качестве универсальных травильных растворов, пригодных для ПП как с фоторезистами, так и металлическими резистами, представляют практический интерес хромовокислые растворы. Универсальные травильные растворы будут целесообразны для некрупных производств ПП разного вида, в которых может быть неэкономично использование травильных машин с разными растворами. В этом случае применение универсального раствора может быть оправдано даже при его несколько худших характеристиках по сравнению с функциональными травильными растворами. Хромовокислые растворы, однако, не получили широкого распространения при изготовлении печатных плат из-за наличия у них некоторых недостатков. Процесс травления меди в таких растворах протекает по электрохимическому механизму [43] с характерным катодным контролем. Катодная стадия травления меди — восстановление CrO_3 до ионов хрома (III) — в условиях интенсивного перемешивания, осуществляемого в травильных машинах струйного типа, имеет каталитический характер и протекает со значительными трудностями, снижающимися в растворах с большей концентрацией хромового ангидрида. Это вынуждало применять травильные растворы с высоким содержанием CrO_3 для поддержания допустимой скорости травления. При большой концентрации CrO_3 в относительно вязких растворах, однако, значительны их механиче-

ские потери. Предельно допустимая концентрация для CrO_3 в сточных водах составляет всего 0,1 мг/л. Еще одним недостатком было отсутствие промышленного метода полной регенерации хромовокислых растворов.

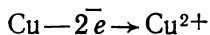
Вопрос об использовании хромовокислых растворов снова возник после нахождения для них сильных катализаторов процесса травления меди, что позволило применять растворы с невысоким содержанием CrO_3 , обладавших хорошими скоростями травления. Был также разработан метод их полной регенерации.

Процесс травления меди в хромовокислых растворах может быть описан суммарным уравнением

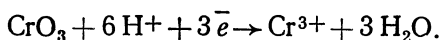


Обязательным компонентом таких растворов должна быть серная кислота, связывающая продукты процесса в хорошо растворимые соединения.

Взаимодействие меди с хромовым ангидридом состоит из двух сопряженных стадий: анодной (ионизации меди):



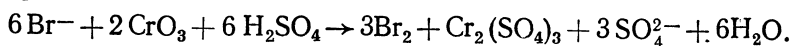
и катодной:



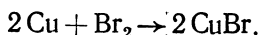
Скорость последней реакции в условиях интенсивного перемешивания определяется замедленностью стадии переноса заряда. Для ее ускорения можно использовать ионы переменной валентности, которые обладают хорошей адсорбируемостью на меди и менее положительным потенциалом превращения, чем потенциал реагирования CrO_3 , но значительно положительнее потенциала окисления меди. Эти ионы в их окисленной форме должны быстро реагировать с медью, а продукты их реакции взаимодействовать с CrO_3 с диффузионным контролем.

Таковыми свойствами обладают присадки ионов брома и йода [43]. Введение их в хромовокислые растворы в количествах всего около 0,5 г/л не влияет на скорость травления меди в неперемешиваемых растворах, когда наиболее замедленной стадией процесса является диффузионная доставка окислителя (хромового ангидрида) к реакционной границе, но позволяет в несколько раз ускорить травление меди в машинах струйного типа. В этих условиях скорость диффузии начинает сильно превосходить возможную скорость катодного восстановления ионов хрома (VI), имеющего каталитическую природу. Такой каталитичностью превращения не обладают адсорбированные бром и йод. Эти присадки участвуют только в промежуточном превращении, не расходуясь в суммарном процессе. Высокая эффективность столь малых количеств присадки связана с высокими поверхностно-активными свойствами галидных ионов, в результате чего они концентрируются на поверхности меди.

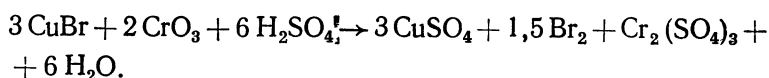
Адсорбированные на меди ионы Br^- и I^- легко окисляются до элементарных веществ



Элементарный бром (или иод) без затруднений взаимодействуют с медью



Промежуточное образование галидов меди (I) в процессе травления смещает компромиссный потенциал меди в электроотрицательном направлении и значительно повышает в этой потенциальной области катодную активность хромового ангидрида (рис. 18). Образовавшийся на поверхности металла бромид (иодид) меди быстро окисляется хромовым ангидридом, что регенерирует поверхностный галоген:



Высокая адсорбируемость галидных ионов (и галогенов) на меди позволяет оказывать сильное ускоряющее влияние на травление уже при их малом содержании в растворе (рис. 19). Увеличение концентрации добавки сверх оптимума не дает эффекта еще из-за того, что при этом достигается предел растворимости галогенов, которые начинают значительно улетучиваться из раствора. Впрочем, даже при оптимальном содержании добавки она постепенно улетучивается, что требует периодической корректировки раствора.

При невысокой начальной концентрации CrO_3 в растворе требуется довольно глубокое истощение последнего, чтобы при полной электрохимической регенерации на катоде наряду с восстановлением CrO_3 началось и выделение меди. Для повышения активности последнего процесса (выхода по току) в исходный раствор вводят

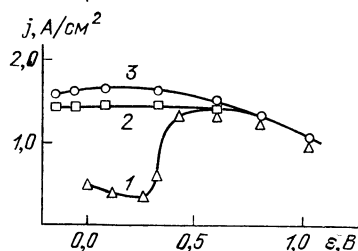


Рис. 18. Расчетные скорости реагирования (совместно химического и электрохимического) хромового ангидрида на меди от потенциала вращающегося образца; раствор, моль/л: CrO_3 — 0,4; H_2SO_4 — 0,9; 40°С без добавки (1) и с добавкой $5 \cdot 10^{-3}$, моль/л, KJ (2); KBr (3) [43]

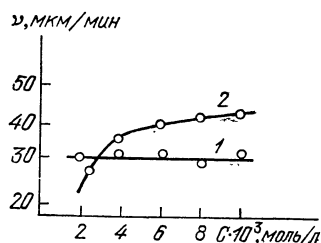


Рис. 19. Зависимость скорости травления меди v в машине струйного типа в хромовокислом растворе при 40°С от концентрации C присадок галидов калия: KJ (1); KBr (2) [19]

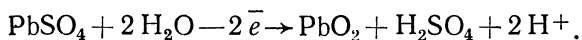
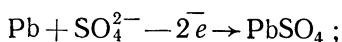
добавку CuSO_4 ; увеличение доли полезного процесса окисления ионов хрома (III) на нерастворимых анодах достигается введением $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ в исходный раствор. (Для того чтобы не усложнять составление исходного раствора использованием большого количества компонентов, возможно заменить введение CuSO_4 и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ начальным увеличением исходных концентраций CrO_3 и H_2SO_4 ; процесс же травления и электрохимической регенерации раствора проводить при более глубоком его истощении, когда накопится достаточное количество CuSO_4 и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. В этом случае регенерацию проводят не до исходного состава раствора.)

В качестве хромовокислого травильного раствора замкнутой технологии (с электрохимической регенерацией в рецикле с процессом травления) рекомендован [19] раствор исходного состава, г/л: CrO_3 — 40—60; H_2SO_4 — 90; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 125; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ — 30; KBr — 0,5. В таком растворе скорость травления меди при 40°C в машинах струйного типа составляет 30—40 мкм/мин с коэффициентом травления 3.

Для электрохимической регенерации хромовокислых травильных растворов также используются титановые катоды, на которых при малых плотностях тока происходит неполное восстановление хромового ангидрида, правда, с невысокими скоростями из-за каталитического характера реакции. После начала выделения меди, поверхность которой оказывает каталитическое воздействие на процесс восстановления ионов хрома (VI), последняя реакция начинает проходить уже с диффузионным контролем (в рабочем режиме процесса). Это вынуждает проводить катодный процесс на высоких плотностях тока, когда медь осаждается в губчатой форме с относительно хорошим выходом по току. Отложению губчатых осадков меди благоприятствует наличие окислителя (хромового ангидрида) в растворе. Окислитель пассивирует растущие грани кристаллов меди, способствуя образованию большого количества трехмерных кристаллических зародышей, слабо сцепленных между собой.

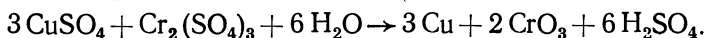
Более сложной проблемой, в отличие от травильных растворов на основе хлорных железа и меди, явилось анодное окисление ионов хрома (III). Равновесный потенциал этого процесса более положителен, чем потенциал кислородного электрода. Поэтому для интенсификации окисления нельзя применить процесс химического окисления ионов хрома (III) одновременно выделяющимся кислородом. Это требовало возможно большей интенсификации самой анодной стадии окисления ионов хрома (III).

В качестве материала анодов наиболее пригоден свинец, обладающий достаточной химической и электрохимической стойкостью в подобных растворах. При анодной поляризации на поверхности свинца первоначально образуется тонкий слой сульфата свинца, а затем диоксид свинца, который и выполняет функции анодного материала:



Увеличение толщины пористого диоксидно-свинцового слоя благоприятствует процессу окисления ионов хрома (III), что еще ускоряется использованием рифленной поверхности анодов, а также применением проточного диоксидно-свинцового анода с развитой поверхностью. Для достижения эквивалентности полезных катодного и анодного процессов необходимо, чтобы на анодах шел только один процесс окисления ионов хрома (III), образующихся как при травлении, так и при катодной стадии регенерации. Проверка показала достаточно высокую стойкость таких анодов при эксплуатации, причем наличие рекомендованного количества галидной присадки в растворе даже замедляло разрушение диоксидно-свинцовых анодов.

Суммарный процесс регенерации хромовокислых растворов будет обратным процессу травления



Проверка метода электрохимической регенерации хромовокислых травильных растворов показала, что при 15 г/л травленной меди раствор регенерируется при плотности тока 10—12 А/дм² и 40°C с выходом по току полезного катодного процесса 40% и анодного — 95—100% при напряжении на регенераторе 4,5 В.

Контроль за полнотой регенерации раствора наиболее удобно проводить по его электропроводности. При регенерации относительно малоелектропроводные соли CuSO_4 и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ переходят в H_2SO_4 и CrO_3 , обладающие высокой электропроводностью, и наоборот, при травлении наблюдается заметное повышение удельного сопротивления раствора. В рабочем интервале количеств травленной и извлеченной при регенерации меди отмечается прямолинейная зависимость удельной электропроводности раствора от количества избыточной меди; так же прямолинейно при этом уменьшается и скорость травления меди (рис. 20). Поэтому электропроводность хромовокислого раствора будет являться критерием его истощенности при травлении и полноты регенерации (естественно, при неизменности содержания хрома и сульфата).

Избирательное травление деталей из различных сплавов. В радиоэлектронной промышленности широко используются разнообразные тонкостенные детали сложного профиля, изготавлиющиеся из различных сплавов (латуней, бронз, пермаллоя, ковара, инвара и т. д.). Такие детали зачастую выпускаются мелкими сериями; профиль их может быть настолько сложен, что перевод их на механическую штамповку будет малорентабелен из-за высокой трудоемкости изготовления и малого срока службы штампов. Поэтому детали подобного типа чаще изготавливают методом химического избирательного вытравливания, который протекает по электрохимическому механизму.

Для этих целей используются те же растворы, что и для вытравливания меди. В чем особенности травления сплавов в отличие от травления меди? В состав сплава входит несколько компонентов, потенциалы растворения которых могут значительно от-

личаться друг от друга, особенно если эти компоненты входят в сплав в виде механических включений или твердых растворов. При этом в первую очередь будет растворяться компонент с более электроотрицательным потенциалом, и только после смещения компромиссного потенциала травящегося образца до потенциала наиболее электроположительного компонента сплава начинается

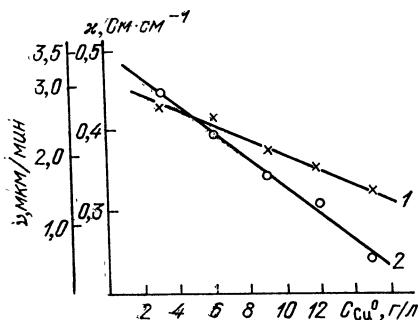


Рис. 20. Изменение удельной электропроводности κ (1) хромо-вокислого травильного раствора состава, моль/л: CrO_3 — 0,3; H_2SO_4 — 0,9; CuSO_4 — 0,2 и скорости травления меди v (2) от количества травящей меди

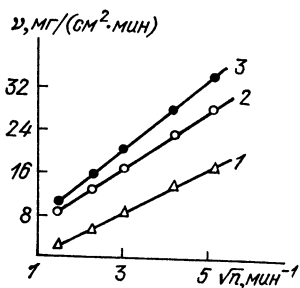
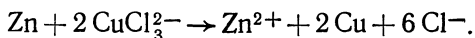


Рис. 21. Зависимость скорости травления меди v в вращающихся образцах из латуни Л-62 при 40°С от скорости перемешивания n в растворах состава, моль/л: FeCl_3 — 2,0 (1); FeCl_3 — 1,0; CuCl_2 — 1,0 (2); CuCl_2 — 2,0 (3); добавки, моль/л: KCl — 2,0; HCl — 0,6 [44]

растворение всех его компонентов. При невысоком содержании электроположительного или пассивирующегося компонента сплава растворение последнего может происходить без достижения потенциала его окисления путем механического выкрашивания его поверхностных частиц. Это же может наблюдаться при пассивации одного из компонентов сплава. Например, при растворении тройных сплавов никель — железо — кобальт в персульфатном растворе, в котором выкрашивание запассивированного никелевого компонента с продолжением травления сплава наблюдается при введении присадки фторида в раствор.

Значительная разница потенциалов компонентов сплава может изменить механизм травления, особенно в частично истощенных растворах. Например, при травлении латуни в железохлоридных растворах образуются ионы цинка (II) и меди (I). Потенциал превращения последних в металлическое состояние примерно на 0,7 В более положительный, чем для растворения цинка. Поэтому на цинковых микроучастках латуни в частично истощенных растворах происходит контактное вытеснение губчатой меди



Осевшая медь увеличивает истинную поверхность катодных участков коррозионных гальванопар, что ускоряет процесс трав-

ления сплава, протекающего с катодным контролем. Вследствие этого замена FeCl_3 на эквивалентное количество CuCl_2 в травильных растворах способствует значительному ускорению процесса травления латуни (рис. 21). Контактно выделяющаяся медь в таких растворах будет только промежуточным продуктом, растворяющимся затем в окислительном растворе.

Скорость травления латуни Л-62 в рекомендованном [44] медно-хлоридном растворе состава, моль/л: CuCl_2 —2; KCl —3; HCl —0,6 достигает в травильной машине струйного типа скорости 31—35 мкм/мин при 40° С; это в 1,5—1,6 раза выше, чем в обычных железохлоридных растворах. Рабочая емкость раствора достигала 25 г/л стравленной латуни, что значительно выше, чем у железохлоридных растворов.

Химическое избирательное травление никельсодержащих сплавов представляет интерес для изготовления матриц сложного топологического рисунка с целью получения с них плоских гальванопластических копий. В этом методе в основах из сплава 12Х18Н10Т вытравливаются незащищенные резистом участки на глубину 0,15—0,2 мм; эти углубления затем заполняются непроводящим, химически стойким материалом.

Из травильных растворов наиболее подходящим по скорости и точности травления оказался водный пероксидно-солянокислый раствор состава, г/л: H_2O_2 —110—120; HCl —130—140. В таком растворе скорость травления при 25° С и отсутствии внешнего перемешивания достигала примерно 40 мкм/мин с довольно хорошим фактором травления (2,5—3,9 в зависимости от вида изделия). Раствор, однако, довольно сложен в эксплуатации, в частности, из-за трудности поддержания нужного температурного режима. Процесс травления в таком растворе сильно экзотермичен; при появлении в таком растворе ионов тяжелых металлов, вытравливающихся из изделия, начинается довольно сильное саморазложение пероксида в растворе, идущее также с большим тепловым эффектом. Все эти процессы сильно ускоряются при повышении температуры; поэтому повышение температуры раствора выше +25° С приводит затем к довольно быстрому аутокаталитическому повышению температуры вплоть до вскипания раствора. Это вызывает неконтролируемость скорости травления, разрушение фоторезиста и в конечном итоге потерю раствором травильной способности. Расход травильного раствора даже при его термостатировании довольно велик и достигает 0,4 л/дм² вытравливаемой поверхности (при глубине травления 0,2 мм). Растворившиеся металлы переходят в электролит в виде ионов высшей валентности: Fe (III), Cr (VI).

Регенерация растворов при химическом травлении сплавов более затруднена, чем регенерация растворов для травления меди. При химической регенерации (хлором, воздухом, пероксидом водорода) обычно не удается достичь начальной скорости травления, так как только часть компонентов растворенного сплава обла-

дает переменной валентностью и может вследствие этого активно участвовать в процессе травления после регенерации.

Еще более сложна электрохимическая регенерация травильных растворов, в ходе которой на катоде должен выделяться металлический сплав, аналогичный по составу вытравленному сплаву. Катодное осаждение сплава точного состава является сложной задачей даже в гальванотехнических производствах, когда осаждается тонкое покрытие, нанесение которого является основной целью производства. В процессах же травления, когда регенерация является вспомогательной операцией, трудно получить неизменный состав катодного осадка в регенераторах.

Разработан метод электрохимической регенерации железохлоридных растворов после травления кобальта [45]. Для того чтобы катодный осадок был близок по составу к кобальту, в исходный травильный раствор вводят определенное количество хлоридов никеля и кобальта, а также добавку пиридина; должны поддерживаться строго определенные плотность тока и температура при регенерации. Использование более дорогих химических веществ для травильного раствора, относительно невысокие скорости травления в нем, трудности поддержания постоянства режима регенерации — все это осложняет возможности практической реализации подобного метода электрохимической регенерации.

Изготовление химическим травлением (фрезерованием) деталей из сплавов, особенно на основе никеля, будет целесообразно только при мелкосерийном производстве. При массовом производстве этот метод экономически невыгоден из-за больших потерь цветных металлов и значительных объемов вредных сбросов.

Применяемое травильное оборудование. Процессы химического избирательного травления производят или методом погружения, или же в специальных травильных машинах обычно струйного типа. Первый метод представляет собой травление в обычном баке с травильным раствором, в который погружают обрабатываемые детали. Раствор в этом случае используется обычно без регенерации, поэтому скорость травления постоянно снижается в ходе эксплуатации раствора. Для определения окончания травления детали периодически вынимают из раствора и контролируют окончание процесса визуально. Скорости травления невелики, и процесс вытравливания продолжается до 10—20 мин, а иногда и дольше. Из-за длительности процесса и трудности контроля его окончания невысоко и качество травления.

Современным оборудованием для химической технологии изготовления печатных плат и других деталей, получаемых методом избирательного вытравливания, являются травильные машины струйного типа. Эти машины имеют ленточный транспортер, на который укладываются печатные платы. Участок движущегося транспортера с ПП подвергается воздействию нескольких рядов вертикальных струй травильного раствора. Местоположение этих струй непрерывно перемещается перпендикулярно ленте транспортера, что, наряду с движением последнего, приводит к равномерному омыванию плоскости ПП струями раствора. Печатная плата находится под воздействием струй раствора столько времени, сколько необходимо для полного вытравливания пробельных участков.

Энергичное перемешивание раствора, механическое воздействие струй жидкости позволяют уменьшить время вытравливания до 1,5—2,5 мин. Использование травильных автоматов значительно повышает культуру производства, снижает трудоемкость процесса, улучшает использование производственных площадей, позволяет проводить регенерацию в рецикле с процессом травления.

Травильные машины выпускаются на разную производительность: 2 и 15 м² ПП за час непрерывной работы. Иногда их различают по объему травильного раствора в емкостях машины: на 50 и 250 л. В травильных машинах можно травить ПП с фоторезистами и металлическими резистами. Изменяя скорость перемещения транспортной ленты, можно регулировать время травления ПП. В автомате предполагается отжим механически захваченного раствора, отмывка от него ПП и сушка ПП.

На многих предприятиях машины для травления имеют невысокую степень загрузки, что ухудшает экономические показатели их эксплуатации. Многие производства ПП являются маломощными, что не позволяет обеспечить достаточную загрузку высокопроизводительных травильных автоматов.

Решением проблемы было бы создание крупных специализированных, возможно межведомственных, предприятий (цехов) по выпуску печатных плат. Химическая технология изготовления ПП для такой специализации является очень удобной. Травильные машины струйного типа не требуют какой-либо переналадки при химическом вытравливании ПП любых типоразмеров с любым рисунком коммутационной схемы при одинаковых основе, фольге и виде резиста. Выгода такой специализации очевидна. В цехе, оснащенном многими травильными машинами, несомненно, выше будет коэффициент использования дорогого оборудования; можно будет организовать инженерную и ремонтную службы, меньше будет проблем при организации полной регенерации травильных растворов, дешевле обойдется устройство очистных сооружений.

Создание подобных специализированных предприятий облегчит внедрение в практику комплексов травильная машина — регенератор. Это связано, во-первых, с целесообразностью более полного использования таких комплексов и облегчения их инженерного обслуживания и, во-вторых, с необходимостью утилизации меди, извлекаемой при регенерации. Экономика процесса травления в таких комплексах будет во многом определяться реализацией извлеченной меди, качество и стоимость которой будут связаны с ее послеоперационной обработкой. Особенно это относится к порошкообразной меди. Если такой продукт будет удовлетворять требованиям к электролитическим медным порошкам, то его стоимость будет многократно больше цены окисленного, спеканного порошка. На крупных специализированных предприятиях, где масса извлеченной меди может достигать десятков тонн в год, вполне может быть налажена экономически выгодная служба утилизации извлеченной меди.

ГЛАВА 4

МЕТОДЫ АНОДНОГО ВЫТРАВЛИВАНИЯ, ПОЛИРОВАНИЯ И АНОДИРОВАНИЯ РАДИОЭЛЕКТРОННЫХ ДЕТАЛЕЙ

У отдельных тонкостенных радиотехнических деталей, изготовленных из сплавов, трудно поддающихся химическому вытравливанию, требуется получение сквозных отверстий сложного профиля. В этом случае наиболее подходящим технологическим методом может быть анодное вытравливание металла в инертном электролите. Это же относится и к получению таких отверстий в плоских деталях из хорошо растворимых металлов, но при толщине 0,1 мм и более, когда длительное химическое вытравливание не позволяет добиться желаемой точности профиля деталей.

Метод анодного вытравливания заключается в подключении обрабатываемой плоской детали к положительному полюсу внешнего источника тока и расположении на небольшом расстоянии от детали неподвижного плоского катода. Электролит, непрерывно прокачиваемый через межэлектродное пространство, должен обладать хорошей электропроводностью; вытравливаемый металл не должен пассивироваться в нем до высоких анодных плотностей тока. Электролит в ходе эксплуатации должен подвергаться полной саморегенерации с образованием продуктов электролиза в виде взвешенной твердой фазы.

Например, анодное растворение стальных изделий в растворе NaCl идет по следующей схеме:

реакция на аноде: $\text{Fe} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$;

реакция на катоде: $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$;

суммарно: $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \downarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$.

К достоинствам метода анодного вытравливания относятся: высокие скорости растворения независимо от вида металла (сплава) и его физико-механических характеристик, если металл при растворении не подвергается анодной пассивации; саморегенерация электролита, который состоит из дешевых и доступных компонентов; высокая точность травления; возможность контролировать окончание процесса вытравливания.

К недостаткам метода относятся: необходимость контактирования деталей с токоподводом, расход электроэнергии, необходимость постоянного прокачивания электролита через раствор (через межэлектродное пространство). Последнее необходимо для непрерывного вывода из реакционной зоны выделяющегося водорода и взвешенных твердофазных продуктов травления. Поэтому данный метод будет пригоден в основном только для сквозного вытравливания отверстий в относительно толстых, плоских изделиях из электрохимически активных металлов. Для односторонне-

го полного вытравливания металла чисто анодный метод не применим вследствие затруднений удаления центральных участков вытравливаемого металла при нарушении их контакта с основным металлом. Нельзя использовать по этой же причине данный метод для вытравливания участков металла, электрически не соединяющихся с местом токоподвода.

Для оценки возможностей анодного травления можно указать, что при химическом травлении меди в машинах струйного типа максимальные скорости травления составляют 35—50 мкм/мин. Это соответствует анодной плотности тока 0,8—0,9 А/см² (в расчете на окисление меди до одновалентного состояния). При анодном растворении меди в хлоридных растворах рабочие плотности тока могут стабильно поддерживаться до 2 А/см², что позволяет проделать двустороннее отверстие в пластине толщиной 0,2 мм за 2 мин. Достоинством анодного метода по сравнению с химическим в случае сплавов на основе никеля, которые химически растворяются в режиме погружения со скоростями, соответствующими плотностям тока всего 0,1—0,15 А/см², является достижение плотности тока 1,5 А/см².

Метод анодного вытравливания отдельных участков металлического изделия широко применяется при электрохимической размерной обработке металлов (ЭХРО). В отличие от ЭХРО при анодном вытравливании участков плоских тонкостенных деталей местоположение катода неподвижно, больше межэлектродный зазор (1—2 мм), меньше давление прокачиваемого электролита и ниже анодные плотности тока. Последнее во многом вызвано ухудшением распределения тока при его высоких значениях по поверхности изделия вследствие больших падений напряжений в относительно тонкой основе детали.

Окончание процесса вытравливания, проводимого при постоянной силе тока, фиксируется по скачкообразному повышению напряжения на электролизере, когда вытравятся необходимые участки детали. Это будет сопровождаться многократным повышением плотности тока на обнаженных торцевых сечениях токоподводящих участков и соответственным увеличением электродных поляризаций и омического падения напряжения в электролите. При таком увеличении напряжения автоматически отключается источник тока, что предотвращает перетравливание детали. Специальный нагрев электролита, при котором облегчается процесс травления, не требуется. Большое количество джоулеа тепла, выделяющегося в межэлектродном пространстве, иногда вынуждает проводить внешнее охлаждение раствора, чтобы не произошло разрушения фоторезиста.

В ходе эксплуатации свежий электролит (чаще раствор NaCl) постепенно подщелачивается (повышается pH раствора) из-за разряда ионов водорода на катоде. При анодном травлении металлов pH раствора повышается до тех пор, пока не будет достигнуто pH гидратообразования для растворяющихся ионов металла. После этого pH раствора стабилизируется. При растворе-

нии сплава рН раствора повышается до величины рН гидратообразования того компонента сплава, для которого эта величина является наибольшей.

Механизм растворения разных металлов (и сплавов) в таких процессах будет одинаковым в общих чертах. В прианодном слое электролита, который имеет слабокислую среду, продукты анодного процесса (ионы металла) находятся в растворенной форме. При этом независимо от потенциала анода первично образуются ионы металла низшей валентности (иногда в форме комплекса). На некотором расстоянии от поверхности анода происходит взаимодействие между ионами металла и гидроксила с образованием гидроксида металла (или оксида, в зависимости от температуры). Образование твердой фазы на некотором отдалении от анода препятствует формированию поверхностной твердофазной пленки, которая могла бы приводить к пассивации деталей — анодов.

При высокой анодной активности металлов в транспассивном состоянии (после перехода области потенциалов пассивного состояния и начала следующего анодного процесса — образования высших оксидов металла, выделения кислорода) процесс анодного растворения металлов иногда приводят, переводя их в эту потенциальную область. Тогда анодный выход по току может быть меньше 100%.

Представляет практический интерес процесс анодного вытравливания углублений в деталях из стали 12Х18Н10Т с целью получения постоянных матриц с рисунком сложной топологии. Для этих целей использован раствор, содержащий 800 г/л H_3PO_4 и 0,02 г/л улучшающей поверхностно-активной добавки; процесс проводится при плотности тока 90 А/дм² и температуре 45°С. Улучшающая присадка, обладающая поверхностно-активными свойствами, увеличивает перенапряжение кислорода, что повышает выход по току для растворения стали и улучшает качество травления. Травление происходит в транспассивном состоянии анодной стали, которая растворяется с образованием соединений металлов высшей валентности (Fe (III), Cr (VI)) при одновременном выделении кислорода. Скорость вытравливания составляет 5,5—6 мкм/мин с коэффициентом травления 1,25—1,4. К недостатку метода относится неполная саморегенерация раствора, расход которого составлял примерно 0,4 л на дм² вытравливаемой поверхности (при глубине травления 0,2 мм).

Анодное вытравливание участков матриц из стали 12Х18Н10Т в [46] рекомендовано проводить в растворе состава, г/л: NaCl — 200; NaNO_3 — 180 при 30—35°С и плотности тока 9—10 А/см². В этом режиме скорость травления составляла 0,13—0,14 мм/мин с высоким качеством травления (коэффициент травления 2,3—2,5), которое обеспечивалось в основном добавкой NaNO_3 . В рекомендованном растворе скорости травления в 20—25 раз выше, чем в растворе фосфорной кислоты, обычно применяемом в практике.

Гидроксиды (и оксиды) металлов, образующиеся при анодном травлении, легко отделяются от раствора обычной деканта-

цией. После промывки и сушки собранное твердое вещество, содержащее соединения ценных цветных металлов, отправляется для переработки.

Для некоторых деталей РЭА необходим высокий класс чистоты поверхности. Такие детали чаще изготавливаются из нержавеющей сталей X18H9, X18H10T и сплавов алюминия Д16 и Д15. Для их полирования используют электролитический метод, позволяющий уменьшить трудозатраты. Существующие методы электрополирования, однако, обладают рядом недостатков. Наиболее распространены растворы электрополировки с хромовым ангидридом CrO_3 , который относительно дорог; с отработанными растворами сбрасывается большое количество вредных солей хрома. Рекомендованные растворы с поверхностно-активными добавками требуют повышенных температур процесса. Это увеличивает время и затраты на электроэнергию. Продолжительность использования таких растворов невелика из-за быстрого накопления в них продуктов растворения металлов деталей, в результате чего довольно значительны объемы вредных сбросов, высоки удельный расход химикатов и съем металла.

В меньшей степени эти недостатки присущи сернофосфорнокислому электролиту для полирования с добавкой адамантана или его оксипроизводных [47]. Этот вид электролита успешно применяется в практике для полирования деталей из нержавеющей сталей марок X18H9 и X19H10T и алюминиевых сплавов Д16 и Д15. Для сталей марки X18H9 рекомендован электролит состава, г/л: ортофосфорная кислота (пл. $1,7 \text{ г/см}^3$) — 1000—1100; серная кислота (пл. $1,83 \text{ г/см}^3$) — 300—400; адамантан или его оксипроизводные — 0,5—1,0. Процесс проводят при анодной плотности тока 20—50 А/дм^2 при 30—50°С в течение 3—5 мин.

Для полирования титансодержащей нержавеющей стали X18H10T и алюминиевых сплавов Д16 и Д15 рекомендован электролит состава, г/л: ортофосфорная кислота (пл. $1,7 \text{ г/см}^3$) — 1000—1200; сульфат калия — 15—45; адамантан — 1—2.

Для нержавеющей стали рабочая плотность тока 40—60 А/дм^2 , температура 50—60°С, время процесса 1—3 мин. Для алюминиевых сплавов плотность тока 30—60 А/дм^2 , температура 65—75°С и время процесса 40—60 с при непрерывной вибрации с частотой 50 Гц полируемой детали для устранения возможного питтингообразования.

При рекомендуемом процессе отражательная способность отполированных деталей достигает 85—95%, чистота поверхности повышается на 2—3 класса; работоспособность электролита составляет 350—400 $\text{А} \cdot \text{ч/л}$, что позволяет отполировать свыше 2000 м^2 поверхности деталей в ванне объемом 1 м^3 .

Применение рекомендуемого процесса электролитического полирования позволяет в несколько раз снизить себестоимость полирования из-за отсутствия в растворе дорогих компонентов, меньшей длительности процесса и его более низкой температуры, а также большего срока службы электролита.

Для так называемых силовых печатных плат, которые требуют относительно большие токи, малоприспособной является диэлектрическая основа, обладающая невысокой теплопроводностью. Это затрудняет отвод сравнительно большого джоулева тепла, выделяющегося в схеме при прохождении тока. Платы на диэлектрической основе, кроме того, обладают недостаточно высокой механической прочностью и жесткостью, что затрудняет их использование.

По этим причинам повышенный интерес проявляется к платам на металлической основе (алюминиевой и стальной), которая покрывается слоем диэлектрика (оксидные пленки, стекло, эпоксидные смолы и т. д.). На поверхности нанесенного относительно тонкого диэлектрического слоя методами вакуумно-термического напыления или химической металлизации создается токопроводящий рисунок радиоэлектронной схемы.

В качестве основ таких плат предпочтение обычно отдается алюминию (и его сплавам) из-за его высокой теплопроводности, технологичности операций механической обработки и возможности химического и электрохимического формирования из самого металла поверхностных диэлектрических слоев. Представляет интерес использование на алюминии в качестве диэлектрического слоя оксида алюминия, сформированного электролитическим путем. Оксидное покрытие, теплопроводность которого примерно на порядок выше теплопроводности диэлектриков, обычно применяемых в ПП, обеспечивает высокую эффективность теплоотвода от работающей платы.

Диэлектрические свойства анодной оксидной пленки определяются ее толщиной, режимом формирования, составом электролита, химическим составом и однородностью металла основы. Антикоррозионные и диэлектрические характеристики полученных оксидных пленок могут быть значительно повышены путем их уплотнения кипячением в дистиллированной воде или растворах некоторых солей, или же пропиткой маслами, лаками.

В [48] в качестве основы гибкой интегральной схемы (ГИС) использовалась тонкая пластина из алюминиевого сплава АМГ-3. На такой пластине методом анодного окисления в условиях непрерывного перемешивания и охлаждения в электролитах, содержащих борную и лимонную кислоты, формировалась оксидная пленка толщиной 50—100 мкм. Наибольшую сложность представляло нанесение коммутационной схемы, прочно сцепленной с оксидным покрытием. Это осуществлялось нанесением слоев Cr—Cu или Cr—Au толщиной 1—2 мкм путем термического испарения металлов в вакууме на оксид, специально обработанный в аммиачно-пероксидном растворе, а затем в парах изопропилового спирта или ацетона. Доведение толщины металлизации до 10—20 мкм проводилось методом гальванического меднения. Создание нужной коммутационной схемы осуществлялось вытравливанием участков металла, неэкранированных защитной маской.

Одним из затруднений при использовании анодированных алюминиевых основ для изготовления ПП является склонность оксидной пленки к растрескиванию при нагревании вследствие большого различия коэффициентов термического расширения алюминия и его оксида и низкой эластичности последнего. Термическая устойчивость оксидного покрытия во многом определяется соотношением толщин оксида и алюминиевой основы [49]. Получение оксидных пленок из щавелево-кислого электролита состава, г/л: щавелевая кислота—60; лимонная кислота—30; борная кислота—15; при $j_a=2-2,5$ А/дм², 20—30°С; время процесса 2 ч; термостойкость более 200°С возможна при отношении толщины оксида и алюминиевого основания не менее 0,1. Качественные оксидные покрытия толщиной более 0,15 мм трудно получить из-за их локальных перегревов в процессе наращивания. Это ограничивает получение качественных термостойких оксидных пленок на алюминиевых основах толщиной более 2 мм.

ГЛАВА 5

ПРОЦЕССЫ ХИМИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ

Металлизация поверхности деталей производится для получения желаемых поверхностных характеристик: электропроводности, коррозионной стойкости, декоративных качеств, магнитных свойств, жаростойкости, паяемости и т. д. Такая металлизация может производиться разными путями: гальваническим осаждением, химической металлизацией, вакуумным напылением и т. д.

Химическая металлизация—метод нанесения поверхностного слоя металла (или сплава) путем химического восстановления ионов металла на твердой поверхности, обладающей каталитическими свойствами к этой реакции. В состав таких растворов должны входить соединения осаждаемого металла и такой восстановитель, который не реагировал бы с ионами металла в объеме раствора, т. е. в ходе гомогенной реакции, а взаимодействовал бы только на каталитически активной поверхности металлизированной детали.

Метод химической металлизации является обычно экономически менее выгодным по сравнению с методом гальванической металлизации. При химическом методе используются чаще растворы одноразового действия (или в лучшем случае несколько раз корректируемые), довольно дорогие химикаты; скорость процесса постоянно снижается при эксплуатации, что затрудняет контроль за толщиной наносимого покрытия; требуются значительные затраты на нейтрализацию сбросов; ограничен выбор материала реакторов, на стенках которых не шло бы самопроизвольное разложение растворов; растворы химической металлизации недостаточно стабильны, что зачастую приводит к их объемному саморазложению или к «набросу» металла на неактивированный ди-

электрик; процессы осуществляются при довольно высоких температурах, но даже при этом скорость процесса обычно недостаточно высока.

Несмотря на эти недостатки методов химической металлизации, они широко внедряются в практику. Это прежде всего обусловлено возможностью проводить химическую металлизацию отдельных участков диэлектрических основ после их соответствующей активации. Метод химической металлизации позволяет осуществлять локальное нанесение металла на отдельные металлизированные участки на диэлектрических основах без трудоемких операций по токоподводу к этим участкам при гальванической металлизации. Процесс химической металлизации позволяет равномерно наносить металл на все участки деталей сложного профиля, чего нельзя добиться с помощью электролитов гальванопокрытий, обладающих относительно невысокой рассеивающей способностью. В некоторых случаях химически нанесенный металл (сплав) обладает, кроме того, повышенными физико-механическими характеристиками.

Процессы химической металлизации, идущие на металлической поверхности при взаимодействии ионов металла с растворенным восстановителем, протекают по электрохимическому механизму, что доказывается большим влиянием потенциала детали на скорость процесса (рис. 22). Такие процессы связаны с обра-

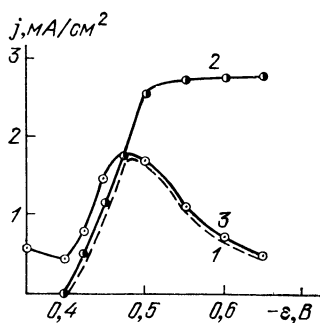


Рис. 22. Зависимость расчетных скоростей процесса химического меднения (1) и парциальных процессов (совместно химического и электрохимического) выделения меди (2) и окисления формальдегида (3) от потенциала в трилонатном растворе в пересчете на токовые величины [50]

зованием поверхностных микрогальванопар и состоят из двух сопряженных стадий: катодной — выделения соответствующих металлов — и анодной — окисления восстановителя. Условием создания в электролите замкнутой гальванопары, при работе которой выделяется металл, будут наличие электропроводности у металлизированной поверхности и определенная область потенциалов образца. Гальванопара металлизации будет действующей, если потенциал реакционной поверхности будет отрицательнее потенциала осаждения металла и положительнее потенциала окисления восстановителя. Этот интервал потенциалов бывает невелик. Например, при химическом никелировании («кислом») разница потенциалов процессов выделения никеля и окисления восстановителя — гипофосфита — составляет около 0,5 В. Далеко не у всех металлов их собственный потенциал будет находиться в этой области, чтобы начались совмещенные стадии процесса металлизации. У более электроотрицательных металлов, чем металл

осаждения (и может быть даже восстановителя), при опускании детали в раствор начинается контактное вытеснение растворенного металла, вследствие чего после некоторой выдержки поверхность детали почти полностью покрывается осаждаемым металлом и приобретает его потенциал. Например: $2\text{Au}(\text{CN})_2^- + \text{Ni} \rightarrow 2\text{Au} + 4\text{CN}^- + \text{Ni}^{2+}$.

После некоторой выдержки, когда поверхность основного металла практически перекроется контактно выделенным металлом, компромиссный потенциал детали приблизится к потенциалу осаждаемого металла и станет положительнее потенциала окисления восстановителя. Это дает возможность протеканию реакции химической металлизации. Однако качество полученных металлопокрытий на таких основах зачастую невысоко из-за губчатого характера контактного металла и его плохой адгезии с основным металлом. Эти характеристики улучшаются при малой разнице собственных потенциалов основного и осаждаемого металла, как это имеет место при химическом золочении никелевых деталей.

Возможна самопроизвольная химическая металлизация и более электроположительных металлов, чем осаждаемый металл. Это может наблюдаться, если металлизированному электроду «навяжет» свой потенциал процесс реагирования восстановителя, сместив потенциал металла в область процесса металлизации. Бестоковый (компромиссный) потенциал электроположительного металла, опущенного в раствор химической металлизации, будет определяться кинетическими возможностями двух процессов с разными потенциалами — собственного процесса металла и реагирования восстановителя. Такие кинетические возможности в электрохимии оцениваются величиной тока обмена i_0 , показывающего токи кинетического равновесия между окисленной и восстановленной фазами процесса.

Больший ток обмена свидетельствует о больших кинетических возможностях процесса. Если для процесса реагирования восстановителя ток обмена больше тока обмена металла, то потенциал последнего будет смещаться к более отрицательному потенциалу первого процесса — в область металлизации. Подобное явление наблюдается, например, для инертных металлов, в частности металлов платиновой группы. Этим объясняется действие и палладиевой активации диэлектриков. Для химической металлизации электроположительных металлов с относительно высокими токами обмена на практике обычно используют метод их предварительного механического контактирования с более электроотрицательным металлом (алюминием, никелем), что переводит на некоторое время потенциал детали в отрицательную сторону — в рабочую область потенциалов химической металлизации. После выделения небольшого количества осаждаемого металла последний придает свой потенциал детали, металлизация которой дальше пройдет уже без особых затруднений.

Другим возможным путем активации таких металлов является использование растворов металлизации с лигандом для металла основы, но не реагирующего с ионами осаждаемого металла. Это может сделать потенциал металла основы более электроотрицательным, приблизив его к потенциалу осаждения металла.

Воздействовать на величину компромиссного потенциала образца возможно и другим путем — повысить каталитическую активность поверхности металла по отношению к реакции окисления восстановителя. Это наблюдается, в частности, в начальный период опускания металлической детали в раствор химиче-

ского никелирования с гипофосфитным восстановителем, когда поверхность детали постепенно насыщается фосфором при реакции диспропорционирования гипофосфита [51]. После насыщения поверхности металла фосфором (фосфидом), что катализирует анодную стадию окисления гипофосфита, потенциал детали скачкообразно смещается в отрицательном направлении, когда начинается выделение никеля и водорода.

Процессы химической металлизации осуществляются обычно с контролем по их анодной стадии — окислению восстановителя, которое протекает с активационным торможением. Степень последнего увеличивается при введении присадок стабилизаторов в раствор. Такие добавки вводятся в небольших количествах (сотые — тысячные доли г/л) в раствор для устранения (замедления) его саморазложения при эксплуатации. В подобных растворах может накапливаться взвешенная твердая фаза — частички оксидов, гидроксидов, основных солей, которые могут восстанавливаться до металлического состояния, что приведет к объемному разложению раствора. Стабилизатор, адсорбируясь на взвешенных твердых частичках, сильно тормозит их восстановление. Это придает устойчивость раствору, однако заметно снижается скорость металлизации вследствие адсорбции стабилизатора на металлируемой поверхности.

Расчет количественных показателей процессов химической металлизации [4]. Расчеты количественных показателей процессов химической металлизации более сложны, чем для процессов гальванопокрытий, которые подчиняются законам Фарадея. Исходные данные для расчетов последнего вида обычно находятся легко. В то же время технологам необходимо проводить соответствующие технологические расчеты для обоснования норм расхода химикатов.

Растворы химической металлизации обычно характеризуют толщиной покрытия, осажденного за некоторый период времени (30, 45 мин, 1 ч) при определенной плотности загрузки деталей в раствор (дм²/л). Толщину покрытия рассчитывают, исходя из увеличения массы детали, покрываемой поверхности и удельной массы покрытия за время процесса. В отдельных случаях можно пользоваться специальными толщиномерами или применять химический анализ раствора, в котором перед этим растворено все покрытие. Последним методом пользуются для химического анализа осажденного сплава (например, сплава никель — фосфор). Для перевода массы осажденного сплава в толщину покрытия его удельную массу целесообразно взять из справочника. При отсутствии соответствующих данных, а также при малом содержании второго компонента в сплаве его удельную массу без большой ошибки можно рассчитать по формуле $d_{\text{спл}} = d_1 p_1 + d_2 p_2$, где d_1 и d_2 — удельные массы компонентов сплава, г/см³; p_1 и p_2 — соответственно их парциальные массовые доли.

Скорость осаждения покрытия, мкм/τ_{мин}

$$v = \frac{m}{Sd} 10^{-4},$$

где m — масса покрытия, г, S — его поверхность, см².

Рассчитанная скорость осаждения покрытия относится только к данным условиям процесса. При ином времени процесса τ или иной степени загрузки деталей скорость процесса может меняться по значительно более сложному соотношению, чем простая пропорциональность величин измененных параметров.

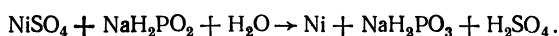
Расходуемыми компонентами раствора при химической металлизации будут в основном два его компонента: соль металла и восстановитель. Параллель-

ным, побочным процессом, обычно является выделение водорода (для простоты будем рассматривать этот процесс отдельно, хотя по мнению ряда исследователей он является составной частью процесса химической металлизации). Все парциальные процессы могут идти с участием ионов водорода (или гидроксидов), что будет изменять pH раствора. От величины pH может сильно зависеть скорость процесса металлизации (и коэффициент использования химикатов).

Эксплуатация растворов химической металлизации прекращается еще до полного использования его реагирующих компонентов. Это связано, во-первых, с экономической нецелесообразностью полной «выработки» растворов вследствие сильного снижения при этом скорости процесса, во-вторых, наблюдается неэквивалентность закладки соли металла и восстановителя в растворы и, в-третьих, возможно нарушение стабильности раствора при накоплении в нем продуктов реакции. Все это снижает коэффициенты использования реагирующих веществ и, кроме того, делает их неравными друг другу.

Для каждого конечного продукта процесса целесообразно написать отдельное уравнение превращения, хотя образование этих продуктов может быть взаимосвязано. Например, при химическом никелировании с гипофосфитным восстановителем конечными продуктами будут никель и фосфор, входящие в состав металлопокрытия, и водород, выделяющийся на поверхности покрытия. Для количественных расчетов проще рассчитывать их на единицу массы (объема) выделяющегося продукта. Образование этих веществ при химическом никелировании может быть описано условными уравнениями:

а) выделение никеля:



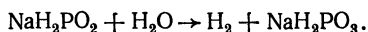
Удельный расход сульфата никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\mathcal{E}_{\text{с.н}}$) будет равен $\mathcal{E}'_{\text{с.н}} = M_{\text{с.н}}/A_{\text{Ni}}$, где $M_{\text{с.н}}$ — молекулярная масса сульфата никеля; A_{Ni} — атомная масса никеля. Удельный расход гипофосфита натрия (ГФ) $\mathcal{E}'_{\text{ГФ}} = M_{\text{ГФ}}/A_{\text{Ni}}$;

б) выделение фосфора:



Удельный расход гипофосфита натрия $\mathcal{E}''_{\text{ГФ}} = 3M_{\text{ГФ}}/2A_{\text{P}}$;

в) выделение водорода (побочный процесс):



Удельный расход гипофосфита натрия $\mathcal{E}'''_{\text{ГФ}} = M_{\text{ГФ}}/V_{\text{H}_2}$, где V_{H_2} — приведенный объем грамм-моля водорода.

Для расчета расхода химикатов при полной проработке раствора необходимо знать поверхность $S_{\text{п}}$ и состав металлопокрытия со средней толщиной δ , полученного с единицы объема раствора, и приведенный к нормальным условиям объем выделившегося водорода $V_{\text{в}}$ (л).

Тогда расход соли никеля непосредственно на процесс никелирования составит $m^{\text{п}}_{\text{с.н}} = S \delta d_{\text{п}} P_{\text{Ni}} \mathcal{E}'_{\text{с.н}}$, где $d_{\text{п}}$ — удельная масса покрытия; P_{Ni} — массовая доля никеля в покрытии.

Полезный расход гипофосфита на нанесение покрытия

$$m^{\text{п}}_{\text{ГФ}} = S \delta d_{\text{п}} (P_{\text{Ni}} \mathcal{E}'_{\text{ГФ}} + P_{\text{P}} \mathcal{E}''_{\text{ГФ}});$$

суммарный расход гипофосфита на химические превращения

$$m_{\text{гф}}^x = m_{\text{гф}}^{\text{п}} + \frac{V_{\text{в}}}{22,4} \mathcal{E}_{\text{гф}}''.$$

Если количество сульфата никеля, введенного в единицу объема раствора, будет составлять $m_{\text{с.н}}$ (при одноразовом использовании раствора эта величина будет равняться концентрации $C_{\text{с.н}}$), а количество гипофосфита — $m_{\text{гф}}$, то коэффициент использования сульфата никеля

$$K_{\text{исп}}^{\text{с.н}} = (m_{\text{с.н}}^{\text{п}}/m_{\text{с.н}}) 100\%.$$

Коэффициент использования гипофосфита на осаждение металлопокрытия

$$K_{\text{исп}}^{\text{гф(п)}} = (m_{\text{гф}}^{\text{п}}/m_{\text{гф}}) 100\%,$$

на химические превращения

$$K_{\text{исп}}^{\text{гф(х)}} = (m_{\text{гф}}^x/m_{\text{гф}}) 100\%.$$

Процесс химической металлизации будет тем экономичнее, чем выше будут коэффициенты использования реагентов непосредственно на металлизацию, что может быть достигнуто введением многократного использования раствора и снижением расхода химикатов на побочные процессы.

Для других процессов химической металлизации расчеты проводятся аналогично [4]. Многократное использование растворов металлизации при корректировании в них содержания реагентов путем введения их новых порций взамен израсходованного количества и поддержанием постоянства pH раствора не всегда применяется на производстве. Это вызвано несколькими причинами. После каждой корректировки состава раствора по реагентам он все же обладает меньшей скоростью нанесения металлопокрытия, чем на предыдущем цикле из-за накопления в нем продуктов разложения восстановителя. Это, естественно, усложняет поддержание постоянства толщин металлопокрытий, которое контролируется в настоящее время только продолжительностью процесса. Одновременная эксплуатация нескольких ванн металлизации в цехе, каждая из которых может быть на разных циклах регенерации и обладать различной скоростью процесса, затрудняет получение нужного качества покрытий. Сложным является корректировка pH растворов металлизации. Применение щелочных растворов для корректировки зачастую вызывает местные подщелачивания раствора металлизации с образованием взвешенной твердой фазы, приводящей к саморазложению раствора.

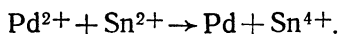
Однако регенерация растворов химической металлизации, пусть и частичная, ограниченная по числу циклов, должна быть внедрена в практику. Она необходима прежде всего из-за больших объемов сбросов отработанных растворов при их одноразовом использовании, достигающих 50 л и более растворов довольно высокой концентрации на 1 м² покрываемой поверхности. При этом способы нейтрализации сточных вод, принятые на заводах, обычно не ориентированы на нейтрализацию растворов химической металлизации из-за их относительно малых объемов, что зачастую приводит к недопустимому загрязнению сточных вод. Для растворов химического осаждения драгоценных металлов (например, золота) при регенерации основное внимание уделяется повышению полезного извлечения золота из раствора; в растворах с дорогими добавками

(например, трилонатных растворах меднения) важным является снижение расхода этих добавок.

Не все растворы химической металлизации пригодны для многоразового использования. В ряде случаев требуется создание таких растворов, которые могли бы корректироваться.

Активация металлируемых поверхностей деталей перед химическим нанесением металлопокрытий. Все процессы химической металлизации относятся к гетерогенным электрокаталитическим процессам, что и позволяет ограничить процесс только локально активированной поверхностью, устранив его объемное протекание или же осаждение металла на неактивированных участках поверхности (например, на стенках реактора, керамических участках детали). Всем процессам химической металлизации присущ электрохимический механизм, когда протекание процесса будет обусловлено возникновением на поверхности множества микрогальванопар с пространственно разделенными катодными участками восстановления ионов металла и анодными участками окисления восстановителя. Такие гальванопары будут работать только при наличии у основы электронной проводимости (или же полупроводимости), что позволит осуществить через нее миграцию электронов от анодных участков гальванопар к катодным.

Поэтому все методы активации поверхности диэлектриков сводятся в конечном итоге к нанесению на них прочносцепленных микрочастиц активирующих металлов, образующихся в подобном виде или непосредственно в ходе активации или же при восстановлении первичного осажденного гидроксида (оксида) уже в растворе химической металлизации. Прочность сцепления активирующих микрочастиц металла с основой достигается ее протравливанием, например, в растворе хромового ангидрида, когда поверхность приобретает микрошероховатость и выявляются свободные связи поверхностных молекул диэлектрика. В ходе наиболее распространенной палладиевой активации детали первоначально обрабатываются в растворе SnCl_2 ; при этом ионы олова (II) адсорбируются диэлектрической поверхности. При последующей обработке детали в растворе PdCl_2 ионы палладия окисляют ионы олова (II) до четырехвалентного состояния, а сами восстанавливаются до атомов металла:



Адсорбированный атомарный палладий, обладая низким током обмена, в растворе металлизации под действием восстановителя приобретает отрицательный потенциал, при котором начинается химическое осаждение металла. Операции сенсibilизации и активации поверхности могут быть смещены, но химическая сущность процесса активирования при этом не меняется. Подобный процесс активации, однако, связан с относительно большим расходом соли драгоценного металла — палладия. Например, при химическом меднении отверстий ПП норма расхода соли палла-

дия на активирование 100 м² ПП составляет 50 г в расчете на металл стоимостью около 70 руб. Так называемые бездраговые методы активации диэлектрических поверхностей, т. е. без применения солей драгоценных металлов, несмотря на большое внимание к ним исследователей, не получили широкого распространения из-за их меньшей надежности.

Палладиевая активация в ее измененном виде иногда применяется и перед химической металлизацией основ из малоактивных металлов. Применение в этом случае бездраговой активации более очевидно, так как основы при этом обладают электропроводностью — основным условием протекания процесса химической металлизации на поверхности.

При массовом производстве радиоэлектронных деталей, например интегральных схем, зачастую приходится наносить локальные металлизированные коммутационные рисунки на диэлектрические (обычно керамические) основы. Это осуществляется вжиганием молибдено-марганцевой или вольфрамовой пасты в нужные участки основы и последующим химическим и электрохимическим нанесением соответствующих металлопокрытий на металлизированные участки. При выборе металла паст руководствуются следующими соображениями: металлы должны иметь высокую температуру плавления, близкие к керамике термические коэффициенты расширения, прочные связи при спекании с керамикой, что обеспечивает точность выполнения рисунка; легко самопассивироваться во избежание их полного окисления при вжигании, их собственный потенциал должен быть электроотрицательнее потенциала никеля, что облегчает проведение операции активирования.

В практике широкое распространение нашли два метода активирования таких металлизированных участков перед процессом химического никелирования: химический и контактный. При химическом методе детали обрабатывают в солянокислом с фторидами растворе хлористого палладия. Оксидные пленки удаляются с поверхности при их взаимодействии с кислотой; на обнаженном электроотрицательном металле контактно выделяются микрочастицы металлического палладия, которые в дальнейшем служат затравкой для процесса химического никелирования.

Другой метод состоит в активировании металлизированных участков контактным касанием их активным металлом. Для более крупных изделий это осуществляется ручным царапанием таких участков алюминиевой палочкой, которая оставляет на участках металлизации следы более мягкого алюминия, служащие затравкой для последующего процесса химического никелирования. Для некрупных деталей используется их гальваническое активирование в барабанах в смеси со стальными шариками, которые, контактируя с металлизированными участками и токоподводом, позволяют активировать металлизированный рисунок деталей путем нанесения на него малых количеств гальванического никеля из обычного электролита никелирования.

Эти методы, однако, обладают рядом недостатков. Первый из рассмотренных методов требует довольно больших затрат (в стоимостном отношении) драгоценного металла. Значителен при этом процент брака из-за возможности захвата солей палладия порами керамической основы, что может приводить к ее активации и «набросу» металлического никеля на диэлектрические участки при последующем химическом никелировании. Метод ручного контактирования очень трудоемок и не дает хороших результатов. Гальваническое активирование россыпью в барабанах со стальными шариками не всегда надежно, требует дополнительных затрат электроэнергии, металлического никеля и сопровождается большими потерями ценного электролита. Для крупных деталей этот метод вообще неприменим из-за механического нарушения их целостности.

Разработаны более простые и надежные способы активации поверхности металлизированных участков керамических деталей перед никелированием в щелочных растворах, получившие наименование химико-контактного, химико-окислительного и термоокислительного. По первому из них [52] деталь помещают в щелочной раствор, содержащий комплексы никеля (этилендиаминный, трилонатный) и восстановители, удаляющие пассивную пленку с металлизированных участков. Лучше действует смесь восстановителей борогидрида и гидразингидрата, которая позволяет существенно снизить рабочую температуру активирования (до 75°C). При этом гидразингидрат выполняет в основном функции депассиватора, тогда как борогидрид поддерживает потенциал металлизированных участков на электроотрицательном уровне, при котором происходит выделение микрочастиц никеля (контактно и химически), служащих в дальнейшем инициаторами процесса никелирования. В отличие от обычного раствора химического никелирования активирующий раствор не содержит присадок стабилизаторов, препятствующих процессу распассивирования, и имеет меньшую концентрацию других компонентов. Раствор допускает многократное использование с периодической корректировкой состава.

Непосредственное химическое никелирование металлизированных участков деталей не осуществляется из-за наличия на их поверхности нерастворимых оксидов низшей валентности (MoO_2 , WO_2). Сущность химико-окислительного и термоокислительного методов заключается в переводе этих оксидов в хорошо растворимые оксиды высшей валентности (MoO_3 , WO_3). В первом методе это осуществляется путем предварительной обработки деталей в растворах окислительного типа; во втором — металлизированная поверхность детали доокисляется в атмосфере воздуха при повышенной температуре. При помещении таким образом активированных деталей в щелочной раствор химического никелирования оксидная пленка подрастворяется, обнажая металл, на котором контактно и химически осаждается никель, препятствуя обратной самопассивации основы.

Химическое меднение. В практике производства ПП широкое применение нашел метод химического меднения, позволяющий металлизировать диэлектрические основы деталей с хорошей адгезией диэлектрика с осажденным покрытием. Широко используется химическое меднение для металлизации отверстий ПП, что приводит к электрическому соединению металлических участков рисунка платы на ее противоположных сторонах.

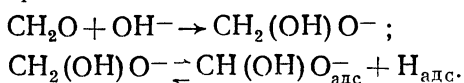
Химическое меднение может найти значительно большее распространение в производстве ПП так же в связи с расширяющимся применением полуаддитивного метода изготовления ПП [37]. При этом методе радиотехнический рисунок ПП формируется на тонком слое (1—2 мкм) химической меди, нанесенном на диэлектрическую нефольгированную основу с просверленными отверстиями. Последующие операции гальванического меднения и травления позволяют получить ПП с нужной толщиной медного рисунка схемы. Подобный метод в несколько раз уменьшает количество стравливаемой меди и снижает металлоемкость ПП.

Процесс химического меднения проводят в растворах, содержащих сульфат меди CuSO_4 , восстановитель — обычно формальдегид (в виде раствора формалина), щелочь — для поддержания сильнощелочной среды, лиганды — для повышения растворимости соединений меди (например, многоатомные спирты типа глицерина) и присадку стабилизаторов, например тиомочевину. Растворы химического меднения без стабилизирующих присадок обладают невысокой стойкостью и могут довольно быстро саморазлагаться при появлении в их объеме даже небольшого количества взвешенных частиц, например закиси меди. Малое количество присадки стабилизаторов (всего несколько мг/л) существенно повышает стабильность растворов, значительно снижая скорость меднения.

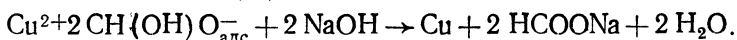
В отечественной практике широкое распространение нашли трилонатные растворы меднения [53] общего состава, г/л: $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ — 15—20; трилон Б — 25—30; NaOH — 12—18; KCNS (стабилизатор) — 0,025—0,04, формалин (38%-й раствор формальдегида) — 17—23 мл/л; pH = 12,6—12,7; температура процесса +18°С. Скорость процесса осаждения — 2—2,4 мкм/ч. К достоинствам таких растворов относится их сравнительно высокая стабильность, что позволяет использовать раствор многократно с корректировкой по расходуемым компонентам. При повышенных температурах процесса (до 55—60°С) скорость осаждения меди увеличивается до 5—10 мкм/ч, но со снижением стабильности раствора и уменьшением длительности его эксплуатации.

Процесс химического меднения имеет электрохимическую природу, на что указывает сильная зависимость скорости меднения от потенциала (см. рис. 22). Протекание его осуществляется вследствие образования на реакционной поверхности множества микрогальванопар из двух совмещенных стадий: катодной (выделения металла) и анодной (окисления восстановителя), разница равновесных потенциалов которых при pH = 12,75 составляет 0,44 В. Скорость процесса контролируется его анодной стадией.

Процесс химического меднения всегда сопровождается выделением водорода, объем которого эквивалентен количеству осажденной меди [50]. Это указывает на совмещенность процессов выделения меди и водорода. Протекание последнего при потенциалах более положительных, чем потенциал водородного электрода в растворах меднения, свидетельствует о том, что выделение водорода происходит не по электрохимическому механизму из молекул воды, а обусловлено реагированием формальдегида на поверхности металла с образованием электрохимически активного промежуточного вещества и атомарного водорода. Согласно [50] первично образующийся из формальдегида анион метиленгликоля подвергается на меди диссоциативной адсорбции:

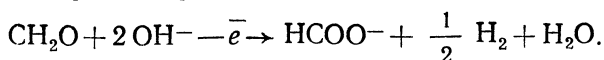


Равновесие последней реакции будет смещаться вправо только при реагировании образовавшегося электрохимически активного продукта с ионами меди (II)

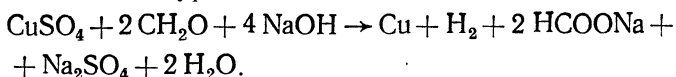


Только после начала химического осаждения меди начнется и рекомбинация накапливающихся адсорбированных атомов водорода с выделением газа из-за смещения вправо реакции диссоциативной адсорбции. Последняя реакция имеет каталитический характер, с чем связано большое различие в длительности индукционных периодов — времени между опусканием образца в раствор и началом процесса у разных металлов. Замедление реагирования с ионами меди (II) продукта диссоциативной адсорбции при смещении потенциала образца в положительном направлении от его компромиссного потенциала меднения вызывает и замедление окисления формальдегида (рис. 22).

Суммарно анодная стадия процесса химического меднения может быть выражена реакцией



Суммарная же полезная реакция процесса химического меднения записывается уравнением



Формальдегид расходуется еще при реакции его диспропорционирования (реакция Канницаро) — его совмещенного окисления и восстановления



Эта реакция протекает как при эксплуатации ванн меднения, так и при их бездействии. В трилонатном растворе указанного выше со-

става при побочном процессе реакции Канницаро бесполезно расходуется около 0,018 г/л·ч CH_2O . При непрерывной эксплуатации ванн и степени ее загрузки деталями 1 дм²/л доля расхода формальдегида на полезный процесс меднения будет составлять около 90 %.

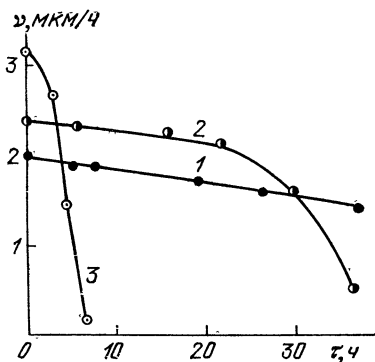


Рис. 23. Зависимость скорости процесса химического меднения v от времени процесса τ в трилонатном растворе с начальным содержанием формата натрия, г/л: 0 (1); 20 (2); 40 (3); степень загрузки деталей 1,0 дм²/л; температура комнатная [54]

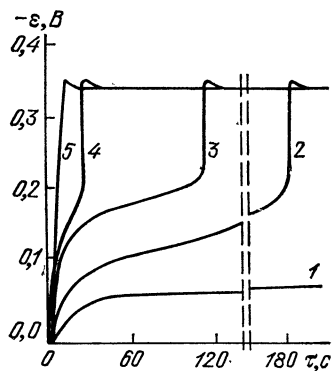


Рис. 24. Изменение по времени τ потенциала химически никелируемого при 40°С медного образца в растворе состава, г/л: $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ — 40; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — 30; лимонная кислота — 30; $\text{pH} = 4,0-4,2$ с добавкой NH_4Cl , г/л: 20 (1, 5); 40 (2); 60 (3); 120 (4); образец предварительно активировался 10 с при — 0,2 В в гипофосфитном растворе без соли никеля (5) [51]

Основными проблемами, стоящими перед исследователями процесса химического меднения, являются: разработка методов активации пластмассовых поверхностей деталей растворами без драгценного металла, которые бы гарантировали активирование всей обрабатываемой поверхности и хорошее сцепление основы с осаждаемым металлом; повышение стабильности раствора химического меднения с тем, чтобы можно было его многократно использовать путем корректировки по отдельным компонентам; увеличение скорости меднения.

Для создания растворов многократного использования необходимо знать расходные коэффициенты их отдельных компонентов при меднении, способы корректировки растворов без нарушения их стабильности, влияние накапливающихся компонентов на скорость процесса, а также скорость их накопления в растворе.

В трилонатном растворе химического меднения вышеуказанного состава при плотности загрузки деталей 1 дм²/л, температуре процесса +18°С и длительности эксплуатации ванны в сутки около 9 ч были отмечены [54] следующие расходные коэффициенты (на грамм осажденной меди); $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 3,85 г; фор-

мальдегида — 1,22 г (из них примерно 77% на собственно процесс осаждения меди и около 23% на реакцию Канницаро), трилона Б — 0,94 г. В ходе реагирования расходуется также NaOH, что может контролироваться по pH раствора. Снижение содержания этих компонентов устраняется корректировкой раствора по этим компонентам, вводимых в виде растворов: а) NaOH — 500 г/л и формалина (после четырех загрузок), б) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 200 г/л, в) трилона Б (после восьми загрузок).

При эксплуатации ванны в ней накапливаются сульфат натрия, метиловый спирт и формиат натрия. Проверка показала [54], что накопление сульфата натрия и метилового спирта до значительных концентраций практически не сказывалось на скорости и качестве меднения и даже несколько стабилизировало раствор.

Более значительным было влияние формиата натрия, который даже несколько увеличивал скорость меднения (рис. 23), но при концентрациях выше 40 г/л способствовал саморазложению раствора. Последний при этом начинал мутнеть и вскоре терял свою работоспособность.

Проведенные расчеты, учитывающие накопление формиата натрия до критической концентрации при меднении с учетом механического уноса раствора, показали, что даже при сравнительно интенсивной эксплуатации раствора его срок службы будет не менее месяца.

Отработанные растворы подлежат замене и утилизации. Наиболее дорогим компонентом трилонатных растворов меднения является трилон Б, стоимость которого составляет около 90% стоимости растворов. Поэтому дальнейшее снижение себестоимости процесса химического меднения может быть достигнуто извлечением трилона Б из отработанного раствора и его повторным использованием.

Соли трилона Б в водном растворе подвергаются гидролизу, который протекает тем глубже, чем более полно будет связана щелочь, образующаяся при гидролизе. Обычная нейтрализация отработанного раствора сильной кислотой не дает продукта нужного качества. При осаждении трилона Б серной кислотой получается мелкодисперсный, очень медленно осаждающийся, плохо фильтруемый осадок. При нейтрализации соляной кислотой трилон Б загрязнен хлоридами, сильно тормозящими процесс химического меднения.

Более полное и быстрое отделение осадков трилона Б от нейтрализуемого раствора достигается, если предварительно в раствор добавить 1,5—2,5 п/л натриевой соли монохлоруксусной кислоты, после чего раствор подкислить концентрированной серной кислотой [55]. Это позволяет примерно на порядок ускорить отделение трилона Б. Если у конечного раствора $\text{pH} = -1$, степень извлечения трилона Б достигает 93%. Полученный трилон Б не отличается по своим характеристикам от обычного используемого и может быть повторно применен для приготовления раствора химического меднения.

Проблема отвода тепла от работающей силовой ПП решает-ся при использовании в качестве основы платы алюминиевых пластин, обладающих высокой теплопроводностью, с нанесенным поверхностным оксидным слоем, который придает поверхности диэлектрические свойства. Нанесение на такую основу радиотехнического рисунка с помощью обычных растворов химического меднения невозможно вследствие химического разрушения оксидной пленки щелочным раствором. В таких случаях принимают кислый раствор химического меднения [56] состава, г/л: сульфат меди (в пересчете на металл) — 5—10; сернокислый гидразин — 100—180; сульфосалициловая кислота — 20—50; лимонная кислота — 40—70, $\text{pH}=3\text{—}3,3$. Процесс меднения ведут при 60—70°С на подслои никеля, химически осажденного на поверхность анодированного алюминия. Раствор позволяет получать блестящие, плотные покрытия со скоростью 6—10 мкм/ч, раствор стабилен в работе в течение 8—10 ч, практически не воздействует на изоляционные свойства анодированного алюминия, подлежащего меднению.

Химическое никелирование. Наиболее распространенным из процессов химической металлизации является процесс химического никелирования, что обусловлено относительно высокой стабильностью применяемых растворов, большими скоростями осаждения металла и повышенными физико-механическими характеристиками покрытий, представляющих собой сплавы никель — фосфор или никель — бор.

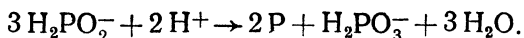
Широко применяются покрытия первого вида. Для их нанесения в качестве восстановителя применяют гипофосфит натрия. В практике нашли применение так называемые кислые ($\text{pH}=4\text{—}6$) и щелочные ($\text{pH}=8\text{—}10$) растворы химического никелирования; чаще используют первые. В их состав входят соль никеля — сульфат или хлорид, гипофосфит как восстановитель, лиганды для ионов никеля, буферные и стабилизирующие добавки. Эти добавки ускоряют процесс никелирования и замедляют объемное разложение растворов, позволяя иногда проводить неоднократное использование растворов после их корректирования по соли никеля и гипофосфиту.

При химическом никелировании из раствора с гипофосфитом осаждается не чистый никель, а сплав никеля с 5—10% фосфора. Такой сплав по сравнению с чистым никелем обладает повышенными микротвердостью и коррозионной стойкостью; покрытие при одинаковой толщине имеет заметно меньшую пористость, чем гальванически осажденный никель. Обязательным побочным процессом при химическом никелировании является выделение водорода.

Процесс химического никелирования имеет электрохимическую природу и состоит из двух совмещенных стадий: катодной — выделение никеля — и анодной — окисление иона гипофосфита H_2PO_2^- в фосфит H_2PO_3^- . Поэтому процесс химического никелирования пойдет только в том случае, если никелируемая основа приобре-

тает промежуточный потенциал, между потенциалами окисления гипофосфита в фосфит ($-0,77$ В) и выделения никеля ($-0,25$ В) (для кислых растворов никелирования).

Процесс химического никелирования активных металлов всегда начинается с самопроизвольного перехода их потенциала до значений $-0,1 \dots -0,15$ В, при которых наблюдается довольно длительная задержка (индукционный период), продолжительность которой сильно зависит от вида металла, состава раствора и температуры (рис. 24). При индукционном периоде поверхность металла постепенно насыщается фосфором (очевидно, в виде фосфидов) [51] в ходе реакции диспропорционирования гипофосфита, при которой последний одновременно выполняет функции как восстановителя, так и окислителя



Эта реакция протекает тоже по электрохимическому механизму — только при достижении определенного потенциала металла. Образовавшийся фосфор (фосфид) контактно вытесняет металлический никель, образуя микроучастки сплава никель — фосфор, на котором высок ток обмена гипофосфитного процесса. Когда относительная поверхность таких микроучастков станет достаточно велика, процесс химического никелирования скачкообразно переходит в область потенциалов $-0,3 \dots -0,35$ В. При этом на образцах начинается интенсивное выделение сплава никель — фосфор и водорода, идущее вследствие работы гальванопар гипофосфит — ионы никеля (и водорода).

Каталитически неактивной для процесса химического никелирования считается медь. Однако возможно придать меди и каталитические свойства, если в раствор никелирования ввести лиганд, дающий прочные комплексы с ионами меди. Такими свойствами обладает, в частности, добавка NH_4Cl , в присутствии которой компромиссный потенциал меди в растворе с гипофосфитом смещается в отрицательном направлении на $0,1-0,15$ В, достигая потенциала диспропорционирования гипофосфита с образованием поверхностного фосфида [51, 57]. Для непосредственного химического никелирования медных деталей рекомендован [58] раствор состава, г/л: $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — $100-120$; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — $40-45$; лимонная кислота — $10-15$; NH_4Cl — $70-80$; тиомочевина — $0,004-0,005$; $\text{pH}=4-4,2$; температура $90 \pm 2^\circ \text{C}$. При плотности загрузки деталей $1 \text{ дм}^2/\text{л}$ скорость осаждения покрытия равна $18-20 \text{ мкм/ч}$.

Поверхностную фосфорсодержащую пленку, придающую металлам каталитическую активность к процессу химического никелирования, возможно сформировать путем сравнительно недлительной катодной поляризации металла в гипофосфитно-фосфитном растворе (рис. 24) [51]. Такая обработка позволяет активировать не только такие металлы, как медь, платина, вольфрам, молибден, марганец, но даже и металлы-«яды» для процесса — свинец, олово. Активация ускоряется при повышении содержания

фосфитов в растворе, при увеличении температуры; быстрее проходит в растворах с нейтральной средой.

Известную трудность представляет химическое никелирование деталей из алюминия и его сплавов, хотя они и являются каталитически активными к этому процессу. На алюминиевой поверхности вследствие ее высокой химической активности легко возобновляется в любых растворах тончайшая оксидная пленка, которая препятствует сцеплению покрытия с основой. Поэтому для деталей из алюминия и его сплавов обязательной предварительной операцией перед металлизацией является цинкатная обработка. При этом деталь опускают в цинкатный раствор, в котором происходит образование тонкого слоя контактно выделившегося цинка. Его наличие препятствует возобновлению поверхностного оксидного слоя. Введение дополнительной операции усложняет технологическую схему процесса; при цинкатной обработке, кроме того, наблюдается некоторое наводороживание основы, что может привести к последующему отслаиванию покрытия.

Добавка малого количества фторида аммония в раствор химического никелирования позволяет устранить необходимость цинкатного активирования деталей из алюминия и его сплавов. Фториды адсорбируются на алюминиевой поверхности, нарушая целостность оксидной пленки. Это позволяет добиться достаточной адгезии никелевого покрытия с основой.

Для прямого химического никелирования алюминиевых деталей рекомендован [59] раствор состава, г/л: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 20; $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — 25; CH_3COONa — 10; CH_3COOH — 8; тиомочевина — 0,003; NH_4F — 0,75—1, pH = 4,3—4,5; температура процесса 84—90° С.

Скорость процесса никелирования 18—25 мкм/ч. Раствор позволяет проводить многократное корректирование по вырабатываемым компонентам.

Повышенными физико-механическими характеристиками обладают химически осажденные композиционные никелевые покрытия, содержащие в своем составе включенные частички TiO_2 [60]. Раствор со взвешенными частичками TiO_2 является устойчивым. При 10—20 г/л TiO_2 в кислом растворе никелирования осаждается покрытие с содержанием 5—7,5 масс % TiO_2 . Микротвердость композиционных покрытий с 5% TiO_2 более чем в полтора раза превышает этот параметр у покрытий без TiO_2 . Композиционные покрытия, осажденные на сплаве АЛ-9, были беспористыми уже при их толщине в 10 мкм, что придавало им повышенную коррозионную стойкость. Скорость осаждения композиционных покрытий почти в два раза выше, чем покрытий, наносимых из растворов без TiO_2 . Содержание фосфора в покрытии практически не менялось от наличия TiO_2 в растворе.

При нанесении металлопокрытий на некоторые радиоэлектронные детали большое внимание обращается на сохранение высокого исходного класса чистоты поверхности. Было показано [61], что введение 0,1—0,2 г/л кумарина или сахараина в кислый раст-

вор химического никелирования позволяет значительно выровнять поверхность детали, если исходный класс чистоты был не менее девятого при толщине покрытия не больше 8 мкм.

В радиоэлектронной промышленности применяются никель — борные покрытия, осаждаемые обычно химическим путем из растворов с борогидридом или аминобораном в качестве восстановителей. Такие покрытия имеют ряд достоинств по сравнению с никель-фосфорными и гальванически осажденными никелевыми.

Никель-борные покрытия обладают высокой паяемостью сплавом ПОС-61 с неактивными, спирто-канифольными флюсами из-за наличия в покрытии бора, частично выполняющего на границе раздела фаз роль флюсующего агента. У никель-фосфорных покрытий паяемость в этих условиях гораздо хуже. На практике на многие детали из никеля или кобальта вынуждены для повышения их паяемости наносить тонкий слой золотого покрытия, которое обладает идеальной паяемостью. Ведутся поиски покрытий из недорогих металлов, которые бы обладали повышенной паяемостью. Перспективны в этом отношении покрытия никель — бор.

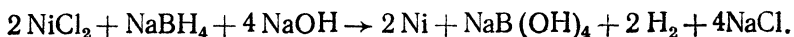
Другой характерной особенностью никель-борных покрытий, представляющей интерес для технологии изготовления многих радиоэлектронных деталей, является их высокая коррозионная устойчивость к воздействию кислорода воздуха при высокой температуре (300—400°С). Для некоторых целей важны высокая твердость и износостойкость никель-борных покрытий.

Повышение паяемости химически осажденных никель-борных покрытий может быть достигнуто двумя путями — приданием нужной микрошероховатости поверхности покрытия и переводу осажденного сплава в химические соединения типа Ni_3B и Ni_2B . Нужная микрошероховатость поверхности осаждаемого покрытия достигается введением в раствор очень небольших количеств присадок, тормозящих процесс, которые при этом должны адсорбироваться на металлической поверхности сравнительно медленно. Такими присадками являются, например, соли таллия, свинца, сурьмы. Ионы этих металлов (при малом их содержании) успевают адсорбироваться на боковых, более медленно растущих гранях кристаллов металла, тормозя их рост, но не адсорбируются на быстро обновляющейся торцевой грани кристалла. Вследствие этого поверхность осажденного покрытия приобретает характерную микрошероховатость с большим количеством микрокапилляров, хотя при этом покрытие может иметь высокий класс чистоты. Паяемость повышается после термообработки при +400°С, когда образуются химические соединения никеля с бором.

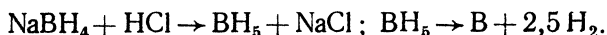
Для осаждения паяемых никель-борных покрытий рекомендован [62] раствор состава, г/л: $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ — 20; этилендиамин (70%-й раствор) — 40 мл/л; $NaOH$ — 30; борогидрид $NaBH_4$ — 1; присадки, повышающие паяемость покрытия и стабильность раствора: Tl_2SO_4 — 0,09 или $PbCl_2$ — 0,13 или $SbCl_3$ — 0,27. Температура процесса 90—92°С. При плотности загрузки деталей 2 дм²/л

за полчаса процесса наносится покрытие толщиной 10—12 мкм из сплава никель — 3—5% бора.

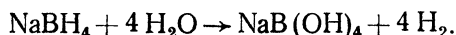
Суммарная реакция осаждения никеля может быть описана уравнением



Внедрение бора в покрытие осуществляется химическим путем; постоянство его состава в покрытии обусловлено тем, что скорость этой реакции увеличивается с подкислением реакционной зоны, которое возрастает с ускорением осаждения никеля:



В условиях повышенных температур борогидрид частично самопроизвольно разлагается в объеме раствора с выделением водорода:



Доля последней реакции в общем расходе борогидрида составляет около 20% (при плотности загрузки 2 дм²/л и непрерывном процессе никелирования). Рекомендованный раствор позволяет проводить его многократное использование путем корректировки по расходным компонентам.

Мерой паяемости металла (сплава) является отношение площади, занятой припоем ПОС-61 после его расплавления с неактивным флюсом и охлаждения, к площади исходной дозы припоя. Паяемость считается удовлетворительной, если коэффициент паяемости не менее 0,9. Никель-борные покрытия, химически осажденные из указанных выше растворов, имеют коэффициент паяемости в пределах 1,2—1,5. Это вполне достаточно для некоторых радиоэлектронных деталей, где используются для повышения паяемости золотые покрытия.

Растворы химического никелирования зачастую используются только один раз. Это значительно удорожает стоимость покрытия, так как при этом не полностью используются активные компоненты раствора — соль никеля и гипофосфит; их коэффициент использования обычно не превышает 60%. Значительны затраты других компонентов раствора; велики объемы сбрасываемых отработанных растворов и затраты на их нейтрализацию. Техничко-экономические показатели процесса химического никелирования значительно улучшаются при многократном использовании раствора путем его периодической или непрерывной корректировки по отдельным компонентам.

При эксплуатации гипофосфитного раствора никелирования в нем уменьшаются концентрации соли никеля и гипофосфита; повышается содержание фосфитов и увеличивается кислотность раствора. Причиной саморазложения растворов, прекращающих их работоспособность, обычно является накопление фосфитов и выпадение их в твердую фазу. Стабилизировать растворы химического

никелирования, продлив срок их службы, возможно введением в них добавок, увеличивающих растворимость фосфитов. Такой добавкой является трилон Б. Рекомендовано [77] вводить эту добавку, являющейся довольно дорогой, не в исходный раствор, когда ее действие еще не проявляется из-за малого содержания фосфитов в растворе, а в корректировочный щелочной раствор. Это позволяет свести к минимуму расход трилона Б, повышая в то же время его содержание в растворах к концу их эксплуатации, когда действие добавки наиболее эффективно из-за повышающейся концентрации фосфитов в растворе.

Устранение опасности выпадения в процессе корректировки раствора твердых гидроксидов никеля, вызывающих саморазложение растворов, достигается введением в корректировочный раствор добавки этилендиамина. В результате образуются сравнительно прочные комплексы никеля, не разрушающиеся при местных, флуктуационных повышениях pH раствора.

Отмечается четкая корреляция между расходами соли никеля и гипофосфита и изменением pH раствора при его эксплуатации (рис. 25). Это позволяет корректировать состав раствора, руководствуясь только степенью изменения его pH. Для работы применен раствор состава, г/л: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 20; $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — 25; CH_3COONa — 10; CH_3COOH — 65; тиомочевина — 0,003; pH=3,7; температура 98°С; плотность загрузки деталей 0,8 дм²/л.

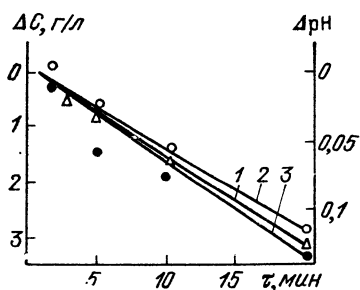


Рис. 25. Изменение pH (1) раствора химического никелирования и уменьшения в нем содержания $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2) и гипофосфита $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3) при эксплуатации раствора

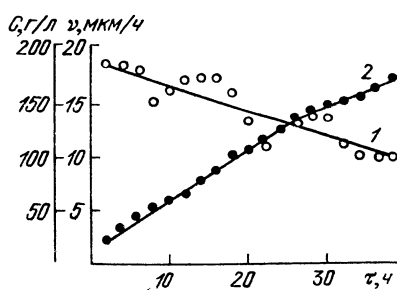


Рис. 26. Зависимость скорости химического никелирования (1) и содержания фосфитов C (2) в непрерывно корректируемом растворе многоразового использования от времени его эксплуатации τ [63]

Корректировку состава раствора химического никелирования рекомендовано [63] проводить одновременно периодическим введением в турбулентный поток проточного раствора после его фильтрации равных порций корректировочных растворов состава, г/л: № 1 — $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 400; № 2 — $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — 600; № 3 — NaOH — 60; тиомочевина — 0,1; трилон Б — 25; CH_3COONa — 15; этилендиамин 70 %-й — 15 мл/л до достижения начальной вели-

ны рН, которая является единственным контролируемым параметром раствора, принятым за основу АСУТП (автоматической системы управления технологического процесса).

В рекомендованных условиях длительность эксплуатации раствора достигает 35—38 ч со скоростями покрытия не ниже 10 мкм/ч (рис. 26). В конце эксплуатации содержание фосфита в растворах достигает 170—180 г/л; концентрация других компонентов раствора отклоняется от первоначальной не более чем на 20%. Коэффициенты использования гипофосфита и сульфата никеля на химические процессы повышаются примерно до 90%, т. е. в полтора раза больше величины при одноразовом использовании раствора. Все это помогло уменьшить объем вредных сбросов и затраты на их нейтрализацию.

Серьезной проблемой химического никелирования (также, как и в других процессах химической металлизации) является подбор материала ванны для раствора. Необходимо, чтобы материал ванны был каталитически неактивным для процесса никелирования, коррозионно-стойким и в то же время достаточно термостойким, так как процессы химического никелирования осуществляются в большинстве случаев при повышенных температурах (обычно выше 90° С). Применяемые в практике диэлектрические материалы (фарфор, стекло, керамика), во-первых, нетехнологичны для изготовления аппаратов и, во-вторых, не устраняют опасность саморазложения растворов из-за возможности выпадения твердой фазы (оксидов, гидроксидов, упавших деталей) на дно аппаратов, которая будет служить центрами разложения растворов.

Применение незащищенных металлических ванн, даже из каталитически неактивных металлов, также нежелательно из-за опасности случайной активации поверхности металла, например, при падении никелируемой детали на дно аппарата. В то же время изготовление корпусов ванн из металла облегчает обогрев раствора из-за лучшей теплопроводности металлов по сравнению с диэлектриками. Теплопередача через последние может приводить к местным перегревам стенок ванны с возможным саморазложением раствора.

Рекомендовано [64] изготовление ванн из нержавеющей стали марки Х18Н10Т или титана при анодной защите корпуса ванны. Если при этом потенциал металла корпуса равен 1,5—2 В, то опасность его случайной активации исчезает. Анодная защита осуществляется от внешнего источника постоянного тока напряжением несколько вольт. Положительный полюс источника тока подсоединяется к анодно защищаемому корпусу ванны; отрицательный вспомогательный электрод (стальной) должен быть вынесен за ванну в раствор без восстановителя и соли никеля и соединен с ней электролитически через диафрагму.

Использование выносного, а не внутреннего катода, позволяет значительно уменьшить расход никеля и гипохлорита на процесс анодной защиты. Для ванны с внутренней поверхностью

1 м² средний ток анодной защиты будет составлять 1—1,5 А. Выделение сплава никель — фосфор на внутреннем катоде будет происходить как электрохимически, так и химически. В этом случае, приняв равными скорости этих парциальных процессов, полусуточный расход сульфата никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на анодную защиту будет составлять около 150 г, а гипофосфита $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — 60 г.

Достаточная анодная защита корпуса из рекомендованных металлов обеспечивается при средней плотности тока, равной 0,1—0,15 мА/см², которая при эксплуатации постепенно снижается. Анодный ток при этом почти весь затрачивается на формирование оксидной пленки на поверхности корпуса. Основную долю в падении напряжения в электрической цепи анодной защиты составляет сопротивление поверхностной оксидной пленки на металлическом корпусе аппарата, причем это сопротивление сильно возрастает с увеличением истинной плотности тока. Это значительно повышает рассеивающую способность электролита анодной защиты, увеличивая дальность действия катода до двух и более метров. При существующих размерах аппаратов химической металлизации для анодной защиты их корпусу всегда будет достаточно одного выносного катода.

Описание материалов корпусов реакторов и методов их защиты распространяется также на процессы химического осаждения сплавов никель — бор и процесс химического меднения.

Химическое золочение. Золотые покрытия являются широко распространенным видом покрытий в радиоэлектронной промышленности. Это связано со специфическими свойствами золота, благодаря которым удается значительно повысить надежность изделий и приборов, — высокой электропроводностью, малым переходным сопротивлением, образованием низкотемпературной эвтектики с кремнием, возможностью термокомпрессионной сварки выводов, хорошей паяемостью с неактивными флюсами, высокой коррозионной стойкостью.

В отечественной практике золотые покрытия наносят преимущественно гальваническим путем, используя деталь в качестве катода в ванне золочения. Гальваническое золочение детали с локальными участками металлизации или с поверхностью сложного профиля обладает, однако, рядом недостатков. При локальном золочении деталей при массовом производстве высока трудоемкость осуществления надежных токоподводов к отдельным участкам деталей; необходимо снятие золота с токоподводов и технологических рамок. Электролиты гальванического золочения характеризуются невысокой рассеивающей способностью, т. е. значительной неравномерностью отложения золота даже на разных деталях на одной подвеске. Толщины покрытий разных участков детали могут отличаться в несколько раз. В отдельных случаях вообще наблюдается непокрытие золотом ответственных участков детали, например в соединительных отверстиях. Большая разница в толщинах золотых покрытий по поверхности детали приводит к

значительному перерасходу золота, так как зачастую золотое покрытие осаждается большей толщины на менее ответственных участках детали.

Для ряда радиоэлектронных деталей будет представлять интерес процесс химического золочения, который не имеет недостатков процесса гальванического золочения. Во всех процессах химической металлизации, кроме золочения, суммарный стоимостный расход химикатов и металла обычно значительно превышает эту величину для гальванических процессов. При золочении же стоимость соли золота в растворе многократно превосходит стоимость всех остальных компонентов раствора. Это позволяет за счет экономии золота вследствие снижения средней толщины покрытия при химической металлизации значительно перекрыть перерасход других компонентов раствора.

Процесс химического золочения протекает по электрохимическому механизму. Анодная стадия процесса — окисление восстановителя — имеет электрокаталитический характер; ее скорость сильно зависит от вида металла детали.

Чтобы получить золотые покрытия нужной для большинства радиоэлектронных деталей толщины (примерно 3 мкм) и высокой чистоты, необходимо наличие у золота каталитических свойств для анодной стадии процесса. Такие характеристики у золота наблюдаются в цианистых растворах химического золочения [65], например, состава, моль/л: KAu(CN)_2 — 0,001—0,05; KOH — 0,05—1; KCN — 0,05—0,5; KBH_4 — 0,05—1; температура 70—80° С. Скорость золочения зависит от металла основы и режима процесса и составляет от 0,5 до 5 мкм/ч.

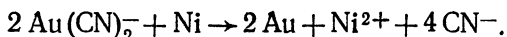
Для многих радиоэлектронных деталей такие растворы, однако, непригодны вследствие неблагоприятного воздействия щелочной среды на фоторезисты, герметики, пластмассы, стекло и керамические основы деталей. Известным препятствием к использованию подобных растворов служит наличие в них сильноотоксичного вещества — цианида калия. В большинстве рекомендованных кислых растворах химического золочения ($\text{pH}=4\text{--}6$) осаждение золота на электроотрицательных основах из пермаллоя, кобальта, фени, химически нанесенных сплавов никель — фосфор и никель — бор происходит в основном вследствие контактного обмена и частично анодного окисления таких восстановителей, как гипофосфит и борогидрид на обнаженных участках основы. Для таких восстановителей золото является каталитически неактивным металлом; поэтому после осаждения тонкого слоя золота (порядка 1 мкм), механически экранирующего основу, процесс прекращается [66].

Из всех кислых растворов химического золочения только раствор с серноокислым гидразином [66] позволил наносить достаточно толстые золотые покрытия на основы, обычно применяемые в радиоэлектронике. В таких растворах золото является каталитически активным к реакции окисления гидразина, которая проте-

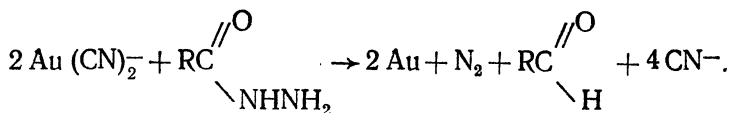
кает при этом при потенциалах более отрицательных, чем потенциал выделения золота.

Для локального химического золочения деталей из электроотрицательных металлов и сплавов рекомендован [66] раствор состава, г/л: золото (в виде дицианоаурата калия) — 4,8; сернистый гидразин — 75; лимонная кислота — 30; хлористый аммоний — 80; железо (II) (в виде сульфата) — 1; pH раствора 5,7—5,9; температура процесса $95 \pm 1^\circ \text{C}$.

Осаждение золота на электроотрицательную основу из таких растворов протекает по различным механизмам [66]: контактно-му выделению золота и химическому восстановлению ионов золота гидразином, идущему в свою очередь по двум путям. Последний процесс будет различным при нахождении его анодных участков (участков окисления гидразина) на электроотрицательной основе и на осажденном золоте. Контактное осаждение золота основано на обменной реакции

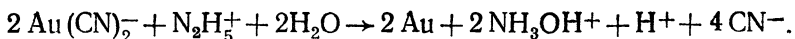


Осаждение золота при реагировании гидразина (вернее, его производных) на никельсодержащей основе (и частично на золоте) сопровождается выделением газообразного азота



Скорость этого процесса в начальной стадии составляет 11—25 мг золота/см²·мин.

Положительное влияние добавки лимонной кислоты на процесс золочения связано с взаимодействием ее при повышенной температуре с гидразином с образованием соответствующего гидразида, что подтверждено спектрофотометрически [66]. Замена лимонной кислоты на неорганические кислоты, обычно применяемые в растворах гальванического золочения, привела к потере каталитической активности золота. Наиболее эффективно влияние добавки лимонной кислоты только при определенном соотношении содержаний кислоты и гидразина сульфата. При реагировании гидразина (очевидно, в виде гидразида) на золотом покрытии процесс частично идет без сопутствующего выделения газа



Скорость процесса, идущего по этому механизму, значительно ниже и составляет 0,1—0,2 мг золота/см²·мин.

Значительно ускоряется (примерно в полтора раза) процесс золочения при введении в раствор присадки ионов железа (II), а также некоторых других ионов, радиус которых близок к радиусу ионов золота (I). Механизм их влияния объясняется [66] изменением ионной проводимости гидроксидно-цианидной пленки на поверхности золота, формирующейся в ходе процесса. Замена в та-

кой пленке ионов золота (I) на ионы примесных металлов большей валентности увеличивает количество катионных вакансий, по которым диффундируют к реакционной поверхности ионы золота (I). Это снижает затруднения процесса. В то же время такие присадки не изменяют чистоту осаждаемого золотого покрытия, которое содержит 99,9% золота.

В таких растворах золочения на основах из никельсодержащих сплавов за час процесса осаждаются золотые покрытия толщиной 3—5 мкм (при плотности загрузки деталей 3 дм²/л) с отсутствием крупных сквозных пор. Толщина осажденного золотого покрытия сильно зависит от материала основы [66]. Большой активностью обладают основы из химически осажденного сплава никель—бор, на которых за час процесса наносится золотое покрытие толщиной 4—5 мкм; на сплавах никель—фосфор за это же время осаждается покрытие толщиной 3—3,5 мкм. Раствор обладает достаточно хорошей стабильностью, позволяя проводить до 8—10 последовательных загрузок деталей с корректированием раствора по золоту без снижения скорости осаждения и качества покрытия. Достаточная адгезия покрытия с основой достигается после термообработки детали при 400—450° С.

К достоинствам процесса химического золочения относится высокая равномерность золотого покрытия на всех участках детали. Как показала статистическая обработка измерений толщин гальванических золотых покрытий на разных участках нескольких сотен сложнопрофилированных корпусов интегральных схем, толщины осажденного золота колеблются от 3 до 6 мкм. При химическом же золочении разница в толщинах покрытия на разных участках детали не превышает 5%.

Известное отличие от растворов гальванического золочения состоит в извлечении золота из отработанных растворов химического золочения (и промывных вод). В растворах последнего вида кроме соединений золота будет находиться гидразинсульфат и продукты его разложения, а также небольшое количество никеля (около 1,5—2 г/л) и других компонентов сплавов, из которых изготовлены покрываемые детали. Эти примеси попадают в раствор при контактном осаждении золота, протекающем наряду с процессом химического золочения. Ионообменные смолы типа АВ-17, обычно применяемые для извлечения золота из отработанных растворов золочения, будут поглощать из них оба вида ионов металла—золото и никель [67]. В результате этого при сжигании смол образуется сплав золото—никель с содержанием никеля около 10%. Одновременное поглощение никеля уменьшает емкость ионообменных смол по золоту, повышая их расход. Увеличение расхода ионообменных смол при извлечении золота из отработанных растворов химического золочения будет еще вызвано некоторым повышением объема перерабатываемых растворов. Если количество золота, осаждаемого при эксплуатации из 1 л раствора гальванического золочения, составляет 0,5—1 кг, то для растворов химического золочения эта величина будет 25—30 г.

Правда, для растворов первого вида количество возвратных потерь сильно возрастает вследствие необходимости снятия золота с токоподводов и обрезных рамок деталей. С более широким применением методов локального гальванического золочения этот возврат должен значительно уменьшиться. Это несколько снизит достоинства растворов химического золочения по расходу относительно дорогих ионообменных смол.

Более экономичным будет извлечение золота из отработанных растворов с помощью активированных углей марки ЦНИЛХИ [67], которые обладают хотя и меньшей емкостью по золоту, чем смолы АВ-17, однако более селективны к золоту, чем к никелю, и имеют примерно вдвое меньшую стоимость.

Для устранения попадания гидразинсульфата в сточные воды необходимо его разложить. В концентрированных отработанных растворах с удаленным золотом это может быть достигнуто их нагревом до 90—95°С и введением в них никелевой пластины, на которой гидрозинсульфат разлагается со скоростью порядка 50 г/м²·ч [67]. В разбавленных промывных водах удалить гидразин можно введением в них расчетного количества окислителя, на пример соли железа (III).

ГЛАВА 6

НЕКОТОРЫЕ ВИДЫ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ РАДИОЭЛЕКТРОННЫХ ДЕТАЛЕЙ

Процессы нанесения гальванических металлопокрытий широко используются в производстве различных радиоэлектронных деталей. При этих процессах металлизированные детали, которые должны обладать проводимостью первого рода, подвешиваются в ваннах в качестве катодов, т. е. подсоединяются к отрицательному полюсу внешнего источника тока. Анодами обычно являются электроды из осаждаемого металла. Это позволяет стабилизировать состав электролита в процессе эксплуатации: сколько металла осадилось на деталях, столько и должно раствориться из анодов при правильном подборе режима процесса. В некоторых процессах металлопокрытий используют нерастворимые аноды; в этом случае расход металла на покрытие должен компенсироваться периодическим или непрерывным введением его соли (или оксида) в электролит.

К достоинствам процессов электрохимической металлизации по сравнению с химическими методами относятся большие скорости процесса (например, при химическом меднении скорость осаждения покрытия составляет всего 2—4 мкм/ч, тогда как при гальваническом меднении из сернокислого электролита равна 100—130 мкм/ч), более низкая себестоимость покрытий из-за пониженного расхода химикатов и меньшей их стоимости (большинство

электролитов гальванопокрытий имеет практически неограниченный срок службы, тогда как при химической металлизации иногда применяются растворы одноразового использования, когда в каждом литре раствора можно металлизировать только 1—2 дм² поверхности деталей), значительно меньшие сбросы вредных веществ в сточные воды. При гальванической металлизации легче нанести покрытия с заданными свойствами, например, из различных сплавов, с нужными физико-механическими характеристиками.

К недостаткам гальванической металлизации по сравнению с химической относятся меньшая равномерность толщин покрытий, особенно на сложнопрофилированных деталях, и необходимость установки токоподводов к металлизировемым участкам; последнее особенно важно при металлизации диэлектрических поверхностей и локальных металлизированных участков поверхности детали.

Гальваническое золочение. Основная масса золотых покрытий в настоящее время наносится электролитическим путем. Эта тенденция, очевидно, сохранится и в будущем из-за ряда достоинств гальванического метода нанесения покрытий. Этот метод позволяет уменьшить количество потерь растворов, дает возможность автоматизировать процесс, получать покрытия большой толщины, осаждать сплавы золота с другими металлами, регулируя физико-механическими свойствами покрытия, и, что особенно немаловажно для покрытий из драгоценных металлов, позволяет управлять количеством осажденного металла, достаточно четко контролируя его расход. Если известен выход по току процесса (а его всегда можно определить контрольным опытом), то по количеству протекшего электричества (которое может быть определено по амперсчетчику или же при постоянстве тока рассчитано по произведению силы тока на время процесса) легко рассчитать массу осевшего слоя золота.

Подобный метод контроля расхода золота будет непригодным при химической металлизации. В случае растворов многократного использования (а только такие растворы химического золочения могут быть применены в практике) скорость процесса будет постепенно снижаться во время эксплуатации раствора, что скажется на получаемых толщинах покрытия. Большая зависимость скорости нанесения покрытия от вида металла основы, в свою очередь, также усложнит контроль за расходом золота.

В отечественной практике наибольшее применение нашли кислые цитратно-цианоауратные электролиты гальванического золочения [68] общего состава, г/л: золото (в виде дицианоаурата калия) — 2,5; лимонная кислота — 80; pH=5. Такие электролиты эксплуатируются с нерастворимыми анодами, периодически корректируясь по золоту путем введения в раствор соли золота $\text{KAu}(\text{CN})_2$.

При эксплуатации гальванических ванн, работающих с нерастворимыми анодами и корректируемых солью осаждаемого металла, встает проблема накопления солевого остатка в растворе. При

золочении с относительно малой толщиной покрытия она частично отпадает из-за сравнительно большего механического уноса раствора с деталями. Вследствие этого после достижения определенной концентрации солевого остатка в растворе его механический унос равноценен подаче соли в электролит для компенсации расхода золота на покрытие.

Другие трудности процесса гальванического золочения в цитратных электролитах связаны с анодным процессом. На нерастворимых анодах параллельно протекают три процесса: выделение кислорода, окисление ионов золота (I) до трехвалентного состояния и окисление лимонной кислоты [68].

Выделение кислорода является процессом желательным в данных растворах, но до скоростей, близких по эквивалентности к сопряженному для него процессу катодного выделения водорода. Значительное превышение анодного выхода по току для кислорода над катодным выходом по водороду требует для поддержания кислотности электролита введения в него новых порций лимонной кислоты, что повышает вязкость раствора, ухудшая параметры процесса. Анодное окисление ионов золота (I) приводит к появлению в растворе ионов золота (III), которые предпочитают реагировать на катоде, восстанавливаясь обратно до исходного состояния. Это снижает катодный выход по току [69]. Нежелательным анодным процессом является и окисление лимонной кислоты, протекающее по механизму синтеза Кольбе с электрохимическим эквивалентом для моногидрата лимонной кислоты, равным $2,62 \text{ г/А} \cdot \text{ч}$ [68]. Этот процесс сопровождается образованием взвешенных в растворе белых хлопьевидных продуктов окисления, которые могут загрязнять катодный осадок, ухудшая его свойства. Во избежание этого электролит золочения необходимо непрерывно фильтровать.

Из нерастворимых анодов непригодными являются все марки нержавеющей стали из-за загрязнения электролита продуктами частичного растворения анодов. Нецелесообразно также использование золотых анодов как из-за неудобства применения монолитного золота в производстве, так и из-за небольшого подрастворения пассивных золотых анодов, которое достигает при $0,5 \text{ А/дм}^2$ величины $36 \text{ мг/А} \cdot \text{ч}$ [68]. Золотые аноды частично растворяются при бездействии вследствие их реагирования с ионами золота (III). Более предпочтительными оказались платиновые аноды; для уменьшения расхода платины целесообразно применять титано-платиновые аноды в виде титановых электродов с приваренной к ним платиновой фольгой или же с нанесенным платиновым покрытием.

Применение повышенной анодной плотности тока ($0,3—0,4 \text{ А/дм}^2$) позволяет снизить удельный расход лимонной кислоты на анодное окисление в 20—100 раз по сравнению с ранее рекомендованными низкими плотностями тока (рис. 27). При выборе анодной плотности тока следует еще учитывать низкую рассеивающую способность кислых электролитов золочения, в результате

чего в них сильно проявляется так называемый краевой эффект, т. е. сосредоточение силовых линий тока на крайних деталях подвесок с появлением из-за этого большой неравномерности толщин покрытий на разных деталях. Эта неравномерность толщин покрытия уменьшается, если поверхность анода будет меньше площади катодной подвески.

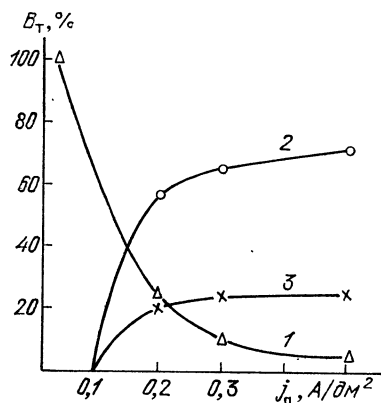


Рис. 27. Зависимость парциальных анодных выходов по току B_t от плотности тока j_a на платиновом электроде в растворе состава, г/л: золото (в виде дицианаурата калия) — 2,5; лимонная кислота — 80; $\text{pH}=5$; $t=+20^\circ\text{C}$; парциальные процессы: 1 — окисление лимонной кислоты; 2 — выделение кислорода; 3 — переход Au(I) в Au(III) [68]

Представляет интерес использование при гальваническом золочении оксидно-рутениево-титановых анодов (ОРТА), которые состоят из титановой основы с поверхностным слоем смеси оксидов рутения и титана. Титановая электропроводящая основа является химически и электрохимически стойкой, практически не разрушаясь при эксплуатации в электролитах золочения. Поверхностный оксидный слой придает электроду анодную активность к процессам выделения газов и другим электрохимическим превращениям. Использование таких анодов уменьшает затраты благородных металлов на изготовление нерастворимых анодов ванн золочения. Согласно [70] такие аноды позволяют уменьшить окисление ионов золота (I) до Au(III) с соответствующим повышением катодного выхода по току; уменьшается и окисление лимонной кислоты. Следует, однако, учитывать, что при длительной эксплуатации постепенно ухудшается активность поверхностного оксидного слоя анода, причем не всегда одинаково по поверхности. Это может сказаться на равномерности толщин золотых покрытий деталей на разных участках подвески.

Гальваническое серебрение. Серебряные покрытия являются широко распространенным видом гальванопокрытий радиоэлектронных деталей. Это связано прежде всего с наличием у серебра высокой электропроводности и теплопроводности, по которым они превосходят другие благородные металлы. Большая дефицитность серебра все сильнее заставляет искать заменители серебряным покрытиям; в тех же отраслях применения, где такая замена невозможна, исследовательские работы направлены на повышение качества серебряных покрытий, чтобы можно было снизить их толщину.

Известное применение в практике нашло серебрение деталей из алюминия и его сплавов; алюминий также, как и серебро, обладает высокой теплопроводностью и электропроводностью, но значительно легче и дешевле серебра; однако в отличие от серебра алюминий практически не поддается пайке.

Для гальванического серебрения наибольшее распространение в отечественной практике нашли цианистые и родано-синеродистые электролиты. При непосредственном нанесении серебряных покрытий на алюминиевую основу встречается ряд трудностей, связанных прежде всего с электроотрицательным потенциалом алюминия. Происходит контактное осаждение серебра на алюминий, вследствие чего наблюдается плохая адгезия покрытия с основой, некомпактность покрытия и т. п. Поэтому на поверхность алюминиевых деталей предварительно обычно наносят слой химически осажденного никеля (сплав никель — фосфор). На таком подслое в цианистом электролите серебрения также может выделяться контактное серебро, поэтому применяется еще дополнительный подслои меди.

Можно устранить медный подслои и наносить серебряное покрытие непосредственно на подслои из химически осажденного сплава никель — фосфор при введении в цианистый электролит серебрения комбинированной присадки каптакса и гипосульфита натрия [71]. Наличие такой присадки почти полностью подавляет контактное выделение серебра на основе из сплава никель — фосфор, что позволяет добиться прочного сцепления серебряного покрытия с подслоем из химического никеля. Для серебрения рекомендован [71] электролит состава, г/л: азотнокислый серебро — 70—95; цианистый калий — 90—140; углекислый калий — 20—30; каптакс — 0,5; гипосульфит натрия — 1; плотность тока — 0,5—1 А/дм². Вводимая присадка увеличивает поляризуемость катодного процесса и вызывает большую зависимость катодного выхода по току от плотности тока. Это повышает рассеивающую способность электролита, способствуя увеличению равномерности толщин покрытия по поверхности.

Добавка каптакса дает возможность осаждать блестящие покрытия при пропускании через электролит до 50 А·ч/л электричества, после чего должна вводиться новая порция присадки (совместно с гипосульфитом). Наводораживание деталей, которое может привести к растрескиванию основы детали совместно с покрытием, устраняется их термообработкой (при 200° С в течение 1 ч) до и после серебрения.

Для отдельных областей применения используют нанесение серебряных покрытий на медные основы радиоэлектронных деталей. Толщина серебряного покрытия в этом случае выбирается такой, чтобы устранить опасность коррозии медной основы.

При наличии сквозных пор в серебряном покрытии, в которых может адсорбироваться влага, появляются коррозионно-активные пары медь — серебро, если к ним имеется свободный доступ кислорода. В таких гальванопарах медь в основаниях пор подвергается

интенсивной коррозии из-за каталитического воздействия серебра (в несколько раз большего, чем у меди) на реакцию ионизации кислорода [72]; коррозионное разрушение меди, кроме того, значительно усиливается из-за сильного развития катодной поверхности гальванопар, в которых поверхность серебряных катодных участков будет многократно больше открытой поверхности меди — анодных участков. Это может даже привести к сдвигу компромиссного потенциала образца к более положительным значениям, чем потенциал окисления серебра. В этом случае коррозии уже будет подвергаться как медь в порах, так и серебро покрытия. Коррозия медной основы в коррозионных гальванопарах протекает до образования ионов меди (I); последние окисляются до двухвалентного состояния уже в ходе химического процесса под воздействием растворенного кислорода воздуха.

Пути повышения антикоррозионных характеристик серебряных покрытий на медной основе деталей изучены в [72]. Использовался родано-синеродистый электролит состава, г/л: Ag — (в виде нитрата) — 37; $K_4Fe(CN)_6$ — 85; Na_2CO_3 — 27; KCNS — 62; $j_k = 2-5$ мА/см²; температура +18° С. Исследование вида пор в покрытии показало, что они в основном подразделяются на три группы по размеру диаметра: 2—3 мкм, 6—7 мкм и более 12 мкм. Появление наиболее коррозионно-активных пор большего диаметра связано в основном с наличием взвешенных твердых частичек в растворе. Пористость средних размеров вызвана преимущественно экранированием отдельных участков основы выделяющимися пузырьками водорода; усиление водородного процесса увеличивало пористость покрытия. Мелкие поры покрытия носят кристаллографический характер.

Менее пористыми и более стойкими к коррозии оказались покрытия, осажденные при меньших плотностях тока (2 мА/см²) на основах с большей чистотой поверхности и подвергнутые более тщательной отмывке от электролита, например, в ультразвуковом поле. Более коррозионно-стойкими являются покрытия, осажденные при 2 мА/см² из электролита серебрения с комбинированной добавкой поверхностно-активных веществ: 5 г/л тиомочевины и 0,005 г/л красителя «конго красное». Такая добавка подавляет скорость водородного процесса, что снижает пористость осаждаемых покрытий.

Более высокая стойкость к коррозии получена при нанесении двухслойных покрытий с промежуточной пассивацией и непрерывной фильтрацией электролита [72]. Первый слой такого покрытия толщиной 2—3 мкм наносится обычным путем. Затем этот слой подвергается анодной пассивации в растворе, г/л: K_2CrO_4 — 150; K_2CO_3 — 2 в течение 15—45 с при напряжении 2—3 В и температуре +18° С. Затем осаждается оставшаяся часть покрытия. Подобным образом осажденное покрытие получается полностью без пор уже при толщине 12 мкм. По своим антикоррозионным характеристикам двухслойные серебряные покрытия толщиной 9 мкм равноценны обычным покрытиям толщиной 12—15 мкм, что поз-

воляет уменьшить расход серебра более чем на 30 г/м² поверхности деталей без ухудшения качества покрытия.

Тонкие покрытия магнитными сплавами. Большое внимание в последние годы уделяется электроосажденным тонким никельсодержащим магнитным пленкам (ТМП), на основе которых строится память современных ЭВМ. В пленках типа пермаллоя, осажденных из серно-кислых электролитов, наблюдается, однако, значительный градиент состава до толщин 0,2—0,3 мкм. В начальные 15—20 с процесса осаждается преимущественно железо.

В [73] показано, что добавка лимонной кислоты в электролит позволяет значительно уменьшить градиент состава электроосажденного сплава Ni — Fe — P по толщине пленки. Для осаждения использовался электролит состава, г/л: NiSO₄·7H₂O — 220; NiCl₂·6H₂O — 5—6; FeSO₄·7H₂O — 6—8; H₃BO₃ — 25; NaH₂PO₄·H₂O — 0,2; сахарин — 3; лаурилсульфат натрия — 0,2; лимонная кислота — 20; pH=2,3.

Добавка лимонной кислоты значительно облегчает процесс разряда ионов никеля, в меньшей степени — ионов железа. Скорость выделения водорода при этом несколько снижается, что увеличивает катодный выход по току для сплава. В присутствии цитратов в растворе содержание фосфора в ТМП уменьшается примерно вдвое. Действие лимонной кислоты объясняется ее буферными свойствами, что стабилизирует кислотность раствора в прикатодном слое, препятствуя образованию там гидроксида железа.

Перспективны для использования в тонкопленочной технологии покрытия из тройных сплавов никеля с железом и молибденом, осаждаемых из растворов, аналогичных электролитам для нанесения сплавов Ni — Fe — P, но с заменой гипофосфита на молибдат натрия Na₂MoO₄·2H₂O в количестве 0,1—0,2 г/л. Было отмечено, что в этом случае наблюдается значительная неравномерность по толщине состава покрытия при осаждении его на медную основу. Это объясняется реагированием молибдата с медью с образованием оксидно-молибденовой пленки, которая при катодном процессе восстанавливается, способствуя образованию более богатых молибденом слоев покрытия, прилегающих к основе. В присутствии лимонной кислоты, образующей цитратные комплексы молибдена, реагирование меди с молибдатом затруднено; меньшее количество первичной оксидно-молибденовой пленки облегчает разряд ионов железа и никеля.

Стабилизировать состав пленок по толщине удалось путем использования переменного токового режима их осаждения, в ходе которого ток уменьшается во времени по экспоненциальному закону от некоторого наивысшего значения. Такое изменение тока затруднило выделение тех компонентов сплава, которые предпочтительно разряжаются в начальный период процесса. Использование подобного режима осаждения позволило получать почти безградиентные по составу пленки толщинами 0,2—1 мкм. У таких пленок коэрцитивная сила составляет 1,5 Э, а прямоугольность петли гистерезиса $\alpha=0,94$.

Электролитическое формование плоских тонкостенных деталей сложной топологии. В радиоэлектронной промышленности широко используется планарная выводная арматура узлов различных приборов. Такие плоские тонкостенные детали часто имеют довольно сложный профиль, что усложняет их изготовление методом механической штамповки. Требуемые штампы зачастую очень трудоемки в изготовлении, особенно если учесть высокие требо-

вания к точности изготовления деталей; срок службы штампов невелик. При необходимости изготовления деталей из дорогих и дефицитных сплавов встает еще и проблема дефицитности проката из таких сплавов, наличие больших отходов проката при вырубке деталей. Последние соображения принимаются во внимание также при оценке возможности изготовления таких деталей методом анодного вытравливания.

Добиться высокого коэффициента использования металлов и сплавов (0,95—1) удается при гальванопластическом изготовлении таких деталей. Это к тому же требует значительно меньшего времени для подготовки производства.

Процесс электролитического формирования плоских деталей разделяется на два самостоятельных процесса: изготовление матрицы и процессы гальванопластического получения на ней деталей нужного профиля.

В зависимости от специфики производства (опытное, серийное, массовое), номенклатуры деталей используются матрицы одноразового действия, многоразового (от 5—10 до 500 съемов) и длительного (более 500 съемов гальваноконкопий) [74]. Затраты на изготовление матриц одноразового пользования составляют 35—40% всех затрат гальванопластического изготовления плоских прецизионных деталей, поэтому повышение их стойкости позволит значительно снизить себестоимость изделий. Качество матриц обусловлено стойкостью в используемых электролитах токопроводящей основы и разделительных диэлектрических слоев. В качестве основ матриц предпочтительны металлы (сплавы), на поверхности которых самопроизвольно формируются пассивные пленки, препятствующие срастанию осаждаемого металла с основой. В качестве экспресс-методов проверки пригодности различных металлов и сплавов для изготовления матриц в [75] были использованы методы снятия анодных поляризационных кривых и кривых изменения бестокового потенциала во времени, которые показывали склонность металлов (сплавов) к пассивации. По этому параметру, а также по стоимости для изготовления матриц рекомендована нержавеющая сталь 12X18H10T.

Для образования резистивного рисунка рекомендован фоторезист на основе поливинилового спирта. Более стойкими являются матрицы с копируемым рисунком, который выполняется заполнением вытравленных углублений (180—200 мкм) полимеризующимися материалами. Методы химического и электрохимического вытравливания стали 12X18H10T описаны ранее.

Для электролитического формования деталей из меди рекомендован сернокислый электролит состава, г/л: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 250; H_2SO_4 — 65; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — 10 мл/л при проведении осаждения реверсивным током 4—5 А/дм², температуре +18°С и длительности катодного периода 14 с, а анодного 2 с.

Для получения никелевых деталей по планшетному варианту технологического процесса рекомендован [76] сульфаминовокислый электролит состава, г/л: $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — 450—500;

NaCl — 10; H_3BO_3 — 30; лаурилсульфат натрия — 0,1, $\text{pH} = 3,8 - 4,2$; температура $55 \pm 5^\circ \text{C}$; рабочая плотность тока до 10 А/дм^2 .

При изготовлении деталей по рулонной технологии при повышенных плотностях тока (до 90 А/дм^2) и интенсивном движении электролита у катода рекомендуется электролит большей концентрации, г/л: $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — 500—600; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 5; H_3BO_3 — 30; лаурилсульфат натрия — 0,1 при $\text{pH} = 3,2 - 3,8$ и температуре $+55 \pm 5^\circ \text{C}$.

Для получения малонапряженных деталей из сплава никель — 20 масс. % железа применен электролит состава, г/л: $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — 450; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 16—17; H_3BO_3 — 30—40; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 180—250; NaCl — 5—10; аскорбиновая кислота — 0,2—1; лаурилсульфат натрия — 0,1—0,2 при $\text{pH} = 2,8$, плотности тока 5 А/дм^2 и температуре $55 - 60^\circ \text{C}$. Аноды используются отдельные — никелевые и железные. Сульфат магния снижает внутренние напряжения осадка без их высокотемпературного охрупчивания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основные направления экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года. — М.: Политиздат, 1986. — 86 с.
2. Инженерная гальванотехника в приборостроении/Под ред. А. М. Гинберга. — М.: Машиностроение, 1977. — 512 с.
3. Федулова А. А., Котов Е. А., Явич Э. Р. Многослойные печатные платы. — М.: Сов. радио, 1977. — 248 с.
4. Флёров В. Н. Сборник задач по прикладной электрохимии. — М.: Высшая школа, 1987. — 320 с.
5. Мазур А. И., Алехин В. П., Шоршоров М. Х. Процессы сварки и пайки в производстве полупроводниковых приборов. — М.: Радио и связь, 1981. — 224 с.
6. Вишенков С. А. Химические и электротермохимические способы осаждения металлопокрытий. — М.: Машиностроение, 1975. — 312 с.
7. Попилов Л. Я. Электрофизическая и электрохимическая обработка материалов. — М.: Машиностроение, 1969. — 296 с.
8. Малышев В. М., Румянцев Д. В. Золото. — М.: Металлургия, 1979. — 288 с.
9. Вячеславов П. М. Электролитическое осаждение сплавов. — Л.: Машиностроение, 1971. — 144 с.
10. Вячеславов П. М., Волянюк Г. А. Электролитическое формование. — Л.: Машиностроение, 1979. — 198 с.
11. Справочник по печатным схемам: Пер. с англ./Под ред. Б. И. Файзуллаева, В. Н. Квасницкого. — М.: Сов. радио, 1972. — 696 с.
12. О контролирующей стадии процесса травления меди в концентрированных медноаммонийных растворах/В. И. Шумилов, Н. И. Полищук, В. И. Кучеренко, В. Н. Флёров/Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1982. — Т. 25, № 11. — С. 1368—1370.
13. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. — М.: Высшая школа, 1984. — 520 с.
14. Левин А. И., Помосов А. В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. — М.: Металлургия, 1979. — 312 с.
15. Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод. — М.: Наука, 1972. — 344 с.
16. Справочник химика. Т. III. — М. — Л.: Химия, 1964. — 1006 с.

17. Влияние фазовых пленок на скорость травления меди в медно-хлоридных растворах/В. В. Исаев, Г. В. Королев, В. И. Кучеренко, В. Н. Флёров//Защита металлов. — 1977, № 4 — С. 444—445.
18. О природе предельного тока восстановления ионов меди (II) в концентрированных медно-хлоридных растворах/Г. В. Королев, В. И. Шумилов, В. И. Кучеренко, В. Н. Флёров//Электрохимия. — 1978. — Т. 14, № 1. — С. 39—43.
19. Шмелев Ю. А., Кучеренко В. И., Флёров В. Н. Влияние присадок галидов калия на размерное травление меди в хромовокислых растворах//Ж. прикл. химии. — 1980. — Т. 53, № 7. — С. 1633—1635.
20. Влияние добавок хлоридов щелочных металлов на процесс размерного травления меди и его электрохимические стадии в железохлоридных растворах/В. В. Исаев, Н. В. Козлова, В. Н. Флёров, В. И. Кучеренко//Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1981. — Т. 24, № 5. — С. 604—607.
21. Медно-хлоридные растворы для вытравливания медной фольги/Г. В. Королев, Г. Л. Меликова, Л. Б. Дукова и др./Обмен опытом в радиопромышленности. — 1975, № 10. — С. 20—21.
22. Сигал Л. Н., Кучеренко В. И., Флёров В. Н. Повышение растворимости однохлористой меди в хлоридных растворах под действием некоторых органических добавок//Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1975. — Т. 28, № 9. — С. 1357—1359.
23. А. с. 522282 СССР. Раствор для химического травления металлов/В. Н. Флёров, В. И. Кучеренко, В. В. Исаев, Г. П. Шульпин. — Оpubл. 1976, Бюл. № 27.
24. А. с. 605822 СССР. Раствор для химического травления металлов/В. В. Исаев, В. И. Кучеренко, В. Н. Флёров. — Оpubл. 1978, Бюл. № 17.
25. Химическая утилизация перекисно-медно-хлоридных растворов/А. М. Прапоров, А. И. Коломейчук, В. В. Бакаев и др./Обмен опытом в радиопромышленности. — 1975, № 5. — С. 18—19.
26. Электрохимическая регенерация отработанных перекисно-медно-хлоридных растворов/П. М. Прапоров, В. В. Исаев, Л. М. Гришина и др./Ж. прикл. химии. — 1976. — Т. 49, № 4. — С. 799—804.
27. Исаев В. В., Кучеренко В. И., Флёров В. Н. О катодном восстановлении ионов меди (II) в концентрированных растворах хлорной меди//Электрохимия. — 1978. — Т. 14, № 5. — С. 734—737.
28. Спектрофотометрическое изучение взаимодействия ионов меди (II) и (I) в концентрированных хлоридных растворах/В. В. Исаев, В. Л. Краснов, В. И. Кучеренко, В. Н. Флёров//Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1978. — Т. 21, № 4. — С. 470—473.
29. Наумов Ю. И., Кучеренко В. И., Флёров В. Н. Оптимизация состава железомедно-хлоридного раствора размерного травления меди//Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1979. — Т. 22, № 3. — С. 340—343.
30. Наумов Ю. И., Кучеренко В. И., Флёров В. Н. О механизме анодного окисления ионов железа (II) на платине в концентрированных хлоридных растворах//Электрохимия. — 1982. — Т. 18. — С. 1098—1101.
31. О механизме анодного окисления ионов меди (I) в концентрированных хлоридных растворах//Ю. И. Наумов, Л. И. Молвина, Г. В. Королев и др./Электрохимия. — 1979. — Т. 15, № 4. — С. 587—589.
32. А. с. 1158624 СССР. Способ регенерации железомедно-хлоридных травильных растворов/Ю. И. Наумов, Г. В. Королев, В. И. Кучеренко и др. — Оpubл. 1985, Бюл. № 20.
33. Моделирование процессов травления печатных плат и регенерации/Ю. И. Наумов, Д. К. Юзефович, В. И. Кучеренко и др./Обмен опытом в радиопромышленности. — 1979. — Вып. 10. — С. 56—58;
Расчет себестоимости операции травления печатных плат в рецикле с регенерацией/А. М. Прапоров, Ю. И. Наумов, Д. К. Юзефович и др. — Там же. — С. 61—63;
Расчет экономического состава раствора для травления печатных плат и определение оптимальных режимов работы комплекса травильной машины — регенератор/Д. К. Юзефович, Ю. И. Наумов, А. М. Прапоров и др. — Там же. — С. 63—65.

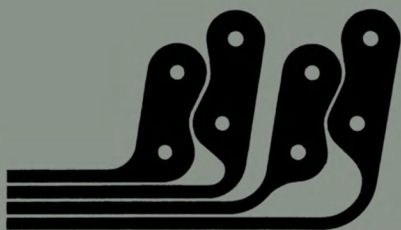
34. **Поведение** сплава олово — свинец в сернокислом растворе персульфата аммония/Т. В. Сазонтьева, Е. В. Разживина, В. И. Кучеренко, В. Н. Флёров//Электронная техника. Сер. 7 ТОПО, 1981. — Вып. 5 (108). — С. 58—59.
35. **О травлении** меди в растворах персульфата аммония/Л. М. Широкова, Г. В. Королев, В. И. Кучеренко, В. Н. Флёров. — Деп. ВИНТИ, № 2821. — 76 с.
36. Radimer K. J., Caropreso D. W., Jeldstein D. W./Recovery of Persulfate from Etching Solution//Plating, 1966, N 12.
37. **Федулова А. А., Котов Е. П., Явич Э. Р.** Химические процессы в технологии изготовления печатных плат. — М.: Радио и связь, 1981. — 136 с.
38. **О контролирующей** стадии процесса травления меди в концентрированных медноаммонийных растворах/В. И. Шумилов, Н. И. Полищук, В. И. Кучеренко, В. Н. Флёров//Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1982. — Т. 25, № 11. — С. 1368—1370.
39. **Шумилов В. И., Кучеренко В. И., Флёров В. Н.** О катодном восстановлении ионов меди (II) в концентрированных хлоридных растворах аммиачных комплексов меди//Электрохимия, 1983. — Т. 19, № 12. — С. 1646—1649.
40. **Анодное окисление** меди в слабощелочном растворе хлорида аммония/В. И. Шумилов, Г. В. Королев, В. И. Кучеренко, В. Н. Флёров//Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1983. — Т. 26, № 1. — С. 126—128.
41. **Электрохимическая** регенерация медно-аммиачного травильного раствора/В. И. Шумилов, И. В. Беляев, Г. В. Королев, В. И. Кучеренко//Тез. докл. област. совещ./ПДНТП. — Пенза, 1979.
42. **Воздействие** медно-аммонийного раствора размерного травления на металлические резисты типа ОС на печатных платах/Т. В. Сазонтьева, Л. Н. Сигал, В. И. Кучеренко, В. Н. Флёров//Ж. прикл. химии. — 1983. — Т. 56, № 2. — С. 424—427.
43. **Шмелев Ю. А., Флёров В. Н., Кучеренко В. И.** Изменение кинетики взаимодействия меди с сернокислым раствором хромового ангидрида присадками KBr и KJ//Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1981. — Т. 24, № 2. — С. 216—219.
44. **Химическое** размерное травление латуни Л-62 в хлоридных травильных растворах/Н. Г. Соколов, В. В. Бояркина, И. Ф. Бодашкова и др.//Ж. прикл. химии. — 1980. — Т. 53, № 12. — С. 2673—2676.
45. **Бондаренко А. В., Морозова М. Е.** Особенности электрокристаллизации меди из отработанного травильного раствора//Электрохимия. — 1979. — Т. 15, № 5. — С. 753. ♦
46. **Оптимизация** анодного процесса электрохимического изготовления деталей интегральных схем из стали 12Х18Н10Т/Н. Г. Соколов, Д. К. Юзefович, Г. В. Королев и др.//Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1978. — Т. 21, № 11. — С. 1654—1657.
47. **А. с. 742492 СССР.** Раствор для электрохимического полирования нержавеющей сталей/Э. В. Митрофанов, Е. А. Федорова, В. Н. Флёров. — Оpubл. 1980, Бюл. № 23.
48. **Блинов Г. А., Бутузов С. С., Воженни И. Н.** Изготовление анодированных алюминиевых подложек ГИС//Электронная промышленность. — 1976. — Вып. 5 (53). — С. 27—29.
49. **Гулько А. Л.** Температурная устойчивость анодных окисных покрытий из алюминия//Техника средств связи. Сер. ТПО. — 1985, № 2. — С. 56—59.
50. **Исследование** кинетики процессов химического меднения в трилонатном растворе/С. В. Пишин, В. В. Бакаев, В. В. Исаев и др.//Электрохимия. — 1984. — Т. 20, № 6. — С. 810—812.
51. **Прусов Ю. В., Флёров В. Н., Епифанова В. С.** О причинах каталитической активности меди в кислых растворах химического никелирования с добавкой NH_4Cl //Электрохимия. — 1979. — Т. 15, № 12. — С. 1825—1827.
52. **Плохов В. А., Рогожин В. В., Флёров В. Н.** О механизме активирования молибдено-марганцевых металлизированных участков интегральных схем в борогидридном растворе химического никелирования//Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1983. — Т. 26, № 5. — С. 638—639.

53. Палицина Н. А., Ковалдова Д. Н., Саломатникова Н. Н. Химическая металлизация диэлектриков с применением стабильных растворов активирования и химического меднения//Техника средств связи. Сер. Радиоизмерительная техника. — 1978, № 5 (17) — С. 59.
54. Причины снижения работоспособности трилонатных растворов химического меднения/С. В. Пишин, В. В. Бакаев, В. В. Исаев и др.//Защита металлов.— 1983. — Т. 19, № 4. — С. 637—640.
55. Регенерация трилона Б из отработанных растворов химического меднения/С. В. Пишин, В. В. Бакаев, В. В. Исаев, В. Н. Флёров//Ж. прикл. химии. — 1984. — Т. 57, № 8. — С. 1884—1885.
56. А. с. 1004483 СССР. Раствор химического меднения, Э. В. Митрофанов, Г. А. Курносин Е. А. Федорова и др. — Оpubл. 1983, Бюл. № 10.
57. Епифанова В. С., Прусов Ю. В., Флёров В. Н. Об активировании хлористым аммонием медной поверхности при химическом никелировании//Защита металлов. — 1978, № 2. — С. 226—228.
58. Оптимизация состава раствора прямого химического никелирования меди/В. С. Епифанова, Ю. В. Прусов, Д. К. Юзefович и др.//Иzv. вузов. Химия и хим. технология. — 1977. — Т. 20, № 5. — С. 773—774.
59. Головушкина Л. В., Прусов Ю. В., Флёров В. Н. Влияние присадки фтористого аммония на процесс химического никелирования алюминия//Иzv. вузов. Химия и хим. технология. — 1975. — Т. 18, № 6. — С. 959.
60. Нанесение композиционных покрытий на алюминиевые детали методом химического восстановления/В. С. Епифанова, Л. В. Головушкина, Ю. В. Прусов, В. Н. Флёров//Защита металлов. — 1975, № 5. — С. 634—636.
61. О действии выравнивающих присадок при химическом никелировании/В. А. Плохов, В. Н. Флёров, В. А. Дьяконов, Г. А. Курносин//Иzv. вузов. Химия и хим. технология. — 1977. — Т. 20, № 9. — С. 1413—1414.
62. Рогожин В. В., Плохов В. А., Флёров В. Н. Осаждение паяемых покрытий никель — бор.//Иzv. вузов. Химия и хим. технология. — 1981. — Т. 24, № 9. — С. 1128—1130.
63. Макаров В. Ф., Прусов Ю. В., Флёров В. Н. Оптимизация химического никелирования в автоматизированной установке//Защита металлов. — 1980, № 3. — С. 360—362.
64. Макаров В. Ф., Прусов Ю. В., Флёров В. Н. Анодное поведение титана в гипофосфитных растворах//Защита металлов. — 1982, № 6. — С. 918—919.
65. Okinaka V. Electroless Gold Deposition Using Borohydride or Dimethylamine Borane as Reducing Agent//Plating, 1970, Vol. 57, S. 914—920.
66. Курносин Г. А., Флёров В. Н., Шульпин Г. П. Химическое золочение в электронной технике. — М.: ЦНИИ «Электроника», 1985. — (Обзоры по электронной технике. Сер. 7. Технология, организация производства и оборудование; Вып. 12). — С. 40.
67. Регенерация золота из отработанных кислых растворов химического золочения/Т. Д. Сулимова, А. Н. Москвичев, Г. В. Курносин, В. Н. Флёров//Ж. прикл. химии. — 1983. — Т. 56, № 11. — С. 2586—2588.
68. Курносин Г. А., Флёров В. Н. Оптимизация анодного режима в кислых цианоауратных электролитах золочения//Защита металлов. — 1977, № 2. — С. 243—245.
69. Курносин Г. А., Флёров В. Н. О катодном выделении золота из цианоауратных электролитов//Иzv. вузов. Химия и хим. технология. — 1974. — Т. 17, № 5. — С. 728—730.
70. Ефимов Е. А., Герш Т. В., Ситникова Т. Г. Оксидный рутениево-титановый анод в цитратных электролитах золочения//Защита металлов. — 1982, № 2. — С. 295—297.
71. Головушкина Л. В., Прусов Ю. В., Флёров В. Н. Серебрение алюминиевых деталей//Обмен опытом в радиопромышленности. — 1977, № 11. — С. 39—40.
72. Шульпин Г. П., Флёров В. Н. Улучшение антикоррозионных характеристик серебряных гальванопокрытий из родано-синеродистых электролитов//Ж. прикл. химии. — 1974. — Т. 47, № 10. — С. 2224—2227.

73. Таранец В. П., Флёров В. Н. Влияние присадки лимонной кислоты на процесс электроосаждения никель — железо — фосфорных сплавов//Ж. прикл. химии. — 1975. — Т. 48, № 11. — С. 2764—2766.
74. Изготовление плоских, объемных и длинномерных деталей методом гальванопластики/Г. П. Шульпин, О. А. Колмаков, Н. В. Тимин и др. — М.: ЦНИИ «Электроника», 1978. — (Обзоры по электронной технике. Сер. 7; Вып. 12).
75. Подбор токопроводящего материала для тиражестойких матриц, Н. В. Тимин, Г. П. Шульпин, В. Н. Флёров и др.//Электронная техника. Сер. 7. Технология, организация производства и оборудование. — 1978. — Вып. 6 (91). — С. 59—63.
76. Изготовление никелевых сеток дисковых аккумуляторов методом гальванопластики/Н. В. Тимин, Г. П. Шульпин, Г. С. Тукманова, Г. А. Матиссен//Электронная техника. Сер. 7. Технология организация производства и оборудование. — 1980. — Вып. 2 (99). — С. 44—49.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. МЕТОД ХИМИЧЕСКОГО ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ТРАВЛЕНИЯ . . .	8
ГЛАВА 2. ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ТРАВЛЕНИЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ С ФОТОРЕЗИСТАМИ	14
ГЛАВА 3. ТРАВЛЕНИЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ РЕЗИСТАМИ	41
ГЛАВА 4. МЕТОДЫ АНОДНОГО ВЫТРАВЛИВАНИЯ, ПОЛИРОВАНИЯ И АНОДИРОВАНИЯ РАДИОЭЛЕКТРОННЫХ ДЕТАЛЕЙ	62
ГЛАВА 5. ПРОЦЕССЫ ХИМИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ	67
ГЛАВА 6. НЕКОТОРЫЕ ВИДЫ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ РАДИОЭЛЕКТРОННЫХ ДЕТАЛЕЙ	91
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	99



Химическая
технология
в производстве
радио-
электронных
деталей

Издательство «Радио и связь»