

Л.П. Милешко

(Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения Инженерно-технологической академии Южного федерального университета; e-mail: milesenko.leon@yandex.ru)

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Проведён аналитический обзор экологизированных технологических процессов, используемых при изготовлении печатных плат – методы прямой металлизации отверстий и процессы пайки бессвинцовыми припоями.

Ключевые слова: обеспечение экологической безопасности, печатные платы, прямая металлизация, пайка бессвинцовыми припоями.

L.P. Milesenko

PROSPECTS OF INCREASE OF ECOLOGICAL COMPATIBILITY OF PRODUCTION OF THE ELECTRONIC EQUIPMENT

An analytical review of ecological technological processes used in the production of printed circuit boards – methods of direct metallization of openings and processes of the soldering by lead-free solders is carried out.

Key words: providing an ecological safety, printed circuit boards, direct metallization, soldering with lead-free solders.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 16 февраля 2016 г.

Введение

Повышение экологической безопасности [1] производственных процессов во всех отраслях является одним из магистральных путей развития промышленности.

Экологизация технологий (производства) – мероприятия по предотвращению отрицательного воздействия производственных процессов на природную среду [2]. Осуществляется путём разработки малоотходных технологий или технологических цепей, дающих на выходе минимум вредных выбросов.

Процесс изготовления **печатных плат (ПП)** связан с образованием большого количества отходов и возникновением опасных и сложных, с точки зрения утилизации, соединений [3].

Поэтому как в России, так и за рубежом концепцией производства ПП является "Оборудование, материалы, технология, совместимые с окружающей средой" [3].

В настоящее время имеет место повсеместный переход массового производства ПП в мире на технологию "прямой металлизации" и тентинг-процессы. Суть метода прямой металлизации заключается в получении электропроводящего слоя для дальнейшего осаждения меди гальваническим способом без создания тонкого промежуточного медного слоя [4, 5].

Преимуществами данного процесса являются исключение использования формалина и сильных комплексообразователей, а также отсутствие необходимости слива растворов, содержащих медь.

Для обеспечения электрической проводимости, необходимой для последующего гальванического осаждения меди на стенки отверстий ПП, применяются следующие процессы [4]:

- коллоидная система, содержащая палладий;
- система на основе графита;
- процесс, основанный на осаждении токопроводящих полимеров.

Рассмотрим особенности этих вариантов осуществления процессов прямой металлизации как магистрального пути производства ПП.

Системы прямой металлизации

Сравнение химической и прямой металлизации

Процесс химической металлизации, как известно [3, 5], включает две стадии: активации и химического восстановления меди на центрах активации. На первой стадии образуются закреплённые на поверхности диэлектрика отдельные вкрапления палладия, который является катализатором процесса химического восстановления металла. Так как процесс химического меднения – автокаталитический процесс, то дальнейшее разрастание металла по поверхности диэлектрика происходит без участия Pd, поскольку зоны осаждения смыкаются и за счёт этого образуется сплошная плёнка Cu.

Сущность прямой металлизации заключается в том, что на поверхности диэлектрика создаётся сплошная проводящая плёнка без химического восстановления меди. Иными словами, появляется возможность исключить процесс химического меднения за счёт того, что уже на первой стадии палладий настолько диспергирован на поверхности, что образуется сплошная проводящая плёнка без последующей стадии химического восстановления Cu и без необходимости гальванической затяжки. Поверхностная проводимость плёнки Pd достаточна для того, чтобы качественно провести последующую электрохимическую металлизацию до стандартных толщин.

Первое достоинство процессов прямой металлизации состоит в том, что они относятся к экологичным технологиям из-за отсутствия в них комплексообразующих веществ и формальдегидов, хелатов и тяжёлых металлов. Это уменьшает проблемы, связанные с очисткой сточных вод и делает эти процессы экологически безопасными.

Второе достоинство ряда процессов прямой металлизации заключается в отсутствии необходимости гальванической затяжки, свойственной химической металлизации. Гальваническая затяжка затрудняет аппаратную реализацию непрерывности процесса в линии химического меднения, поскольку после операции химического меднения приходится перезагружать платы на катодные подвески или же изначально вести весь процесс на катодных подвесках, в которых нет необходимости на химических операциях.

Третье достоинство прямой металлизации проявляется в обработке отверстий малого диаметра [5]. При химической металлизации, кроме осаждения меди, неизбежно выделяется водород [5]:



Выделяющийся водород закупоривает отверстия, мешая завершению процесса. Поэтому для дегазации отверстий принимаются различные меры: наложение ультразвука, вибрация подвесок, принудительное прокачивание отверстий рабочими растворами. Это не всегда удаётся. В прямой металлизации этот вредный процесс выделения H_2 отсутствует.

Наличие формалина и большого количества щелочи делает раствор химической металлизации вязким, с большим поверхностным натяжением, что затрудняет его обмен на стенках отверстий. Вследствие этого реакция восстановления металла в узких отверстиях замедляется, неравномерность осаждения сказывается на качестве и устойчивости процесса. Укрывистость поверхности при химической металлизации достигается за счёт увеличения продолжительности процесса, следовательно, и увеличения покрытия. Учитывая относительную рыхлость химических осадков, это всегда плохо, особенно для многослойных ПП. И хотя приёмы перемешивания растворов в процессах прямой металлизации применяются в той же мере, как и для химической металлизации, первая проходит устойчивее второй. В этом заключается **четвёртое достоинство**.

Кроме того, при химическом меднении неизбежно металлизированная поверхность фольги наружного слоя, а также торцы контактных площадок внутренних слоёв. Это вызывает нежелательный расход реагентов, а для многослойных ПП – наличие непрочного барьерного слоя из химической меди между металлизацией отверстий и торцами внутренних слоёв. Большая часть отказов в многослойных ПП сосредоточена именно здесь. В противоположность этому процессы прямой металлизации организованы так, что проводящая плёнка создаётся только там, где нужно – на диэлектрике.

Переход от химической к прямой металлизации не обязательно связан с приобретением новой линии. Поскольку процесс прямой металлизации имеет меньшее количество операций, обычные линии химической металлизации с избытком достаточны для организации этого процесса. Следует только иметь в виду, что для реализации достоинств прямой металлизации необходима более тщательная очистка отверстий с созданием развитой поверхности.

Ряд процессов прямой металлизации осуществляется не только в вертикальных, но и в горизонтальных линиях. Это важно, поскольку последние создают лучшие возможности автоматизации процессов, употребляют меньшие объёмы растворов и промывных вод.

Наконец, применение процессов прямой металлизации уменьшает число операций, следовательно, сокращает время технологического цикла и объём оборудования (табл. 1, 2) [4, 5].

Таблица 1

Сравнение качественных характеристик химической и прямой металлизаций [5]

Параметр	Химическая металлизация	Прямая металлизация
Стадийность процесса	Активация + химическая металлизация + гальваническая затяжка	Активация
Наличие барьерного слоя между гальванической металлизацией отверстия и торцами контактных площадок на внутренних слоях	Есть	Нет
Необходимость гальванической затяжки	Есть	Не для всех систем
Выделение водорода	Есть	Нет
Управление процессом	По 5 параметрам	По 2 параметрам
Вязкость раствора	Вязкий	Менее вязкий
Поверхностное натяжение	54 <i>дин/см</i>	40 <i>дин/см</i>

Таблица 2

Стадийность процессов химической и прямой металлизаций [4]

Стандартное химическое меднение	Прямая металлизация (Pd-система)	Прямая металлизация (графит)
Обезжиривание	Обезжиривание	Обезжиривание
Промывка	Промывка	Промывка
Микроочистка	Активация	Графит
Промывка	Промывка	Контроль
Декопирование	Ускоритель	Микроочистка
Промывка	Промывка	Промывка
Преактивация	Стабилизатор	Антиокислитель
Активация	Промывка	Промывка
Промывка	Сушка	Сушка
Ускоритель		
Промывка		
Антиокислитель		
Промывка		
Затяжка		
Промывка		
Сушка		

Палладиевые системы прямой металлизации

Основная идея использования палладиевых систем была сформулирована в патенте Радовского (Radovsky) в 1963 году [6]. Согласно этому способу предлагалось применять пленку Pd в полуколлоидальной форме для прямой металлизации сквозных отверстий ПП. Тогда изобретение Радовского не нашло применения.

1. Палладий-оловянный активатор с гальванической затяжкой

Первой, нашедшей промышленное применение, системой прямой металлизации является ЕЕ-1, заявленная фирмой Photocircuits в 1982 году [5]. В ней применялся активатор – палладий-олово с последующей гальванической затяжкой. В состав ванны затяжки входил полиоксиэтилен, который предотвращал осаждение Си на поверхности фольги, но не мешал осаждению Pd на непроводящей поверхности. Осаждение начиналось от медной фольги и эпитаксиально росло по активированной поверхности отверстия. Длительность покрытия составляла 5-6 минут. Эта затяжка предшествует общему электроосаждению меди до полной толщины. Последующее микро травление удаляет набросы Pd и устраняет гвоздевой эффект на торцах внутренних слоёв. Употребляются специальный очиститель и восстановитель.

2. Палладиевый/оловянный активатор с блескообразователем

В данном процессе применяется палладиевый/оловянный активатор с последующим блескообразователем [5]. В ванне для блескообразования содержится полиоксиэтиленовое соединение для замедления осаждения Си на поверхности фольги. При этом на непроводящих поверхностях замедления осаждения Pd не происходит. Покрытие нарастает на активированной поверхности отверстий. Процесс длится от 5 до 6 минут. Впоследствии блеск достигается в полном объёме как при комбинированном позитивном методе, так и при тентинг-процессе в любой гальванической ванне. В комбинации с ускорителем микро травлением удаляется Pd и "шляпки гвоздей" с поверхности торцов внутренних слоёв. Применяется специальный очиститель-кондиционер.

3. Оловянно-палладиевый активатор с ванилином

Данная система прямой металлизации была изобретена в конце 80-х годов в Японии [5]. В данном случае употребляется оловянно-палладиевый активатор с ванилином, с последующим гальванопокрытием тентинг-методом или комбинированным позитивным способом. Применяется специальный очиститель-кондиционер и карбонатный ускоритель. Все три ключевых раствора – очиститель-кондиционер, активатор и ускоритель действуют при повышенных температурах. На завершающей стадии в отверстиях получается сероватая проводящая плёнка Pd. Известно, что очиститель-кондиционер частично разбавляет активатор, притягивая его к непроводящей поверхности. Ванилин выстраивает молекулы Pd в цепочку и ориентирует их вдоль поверхности. За счёт этого снижается электрическое сопротивление и повышается адгезия. На медной фольге остаётся небольшая часть палладия и олова, которые удаляются слабым подтравливанием.

4. Перевод палладия в сульфид

Фирма Shipley использует Crimson-процесс с переводом Pd в сульфид палладия, который обладает лучшей проводимостью для последующего гальванического осаждения Cu [5]. Усиливающий агент стабилизирует проводящую пленку для того, чтобы она была химически стойкой при последующих операциях фотолитографии. Стабилизатор нейтрализует остатки усиливающего агента, предотвращая загрязнение растворов на последующих стадиях обработки. Этим достигается прочная связь и эпитаксиальный рост металлизации отверстий от торцов контактных площадок внутренних слоёв.

Системы на основе графита

1. Углеродные суспензии

Технология прямой металлизации "Black Hole" запатентована доктором Carl Minten в 1988 году [5]. Она испытывалась Olin Hunt, который продал их технологию MacDermid в 1991 году. MacDermid усовершенствовал процесс и назвал его "Black Hole II". Вместо палладиевого активатора употребляются углеродные суспензии со средней проводимостью. Специальный раствор смачивает непроводящие поверхности и абсорбирует углеродные частицы. После нагревания углеродные частицы выстраиваются в цепь. Для увеличения проводимости обработка в углеродных суспензиях осуществляется дважды. Остатки углерода удаляются с поверхности медной фольги микроочисткой.

2. Графит

Применяются суспензии графита, имеющего среднюю проводимость. Процесс включает немного стадий [5]. Electrichemicals и Eidschun Engineering сделали этот процесс дешёвым и компактным.

Системы проводящих полимеров

DMS-E – второе поколение процесса DMS-2 от Blasberg. После микро-травления и кондиционирования в растворе перманганата калия в отверстиях создаётся покрытие из диоксида марганца, который действует как окислитель во время последующей реакции синтеза [5]. В каталитической стадии мономер EDT(этилендиокситиофен) смачивает поверхности диоксида марганца. В стадии фиксации серной кислоты происходит самопроизвольная окислительная поляризация. На непроводящих поверхностях ПП получается черная полимерная плёнка полимера EDT.

Технологии пайки бессвинцовыми припоями

Широкое распространение бессвинцовых паяльных паст, а также расширение типов корпусов компонентов (начиная с больших BGA-корпусов и заканчивая компонентами типа fine-pitch) приводит к необходимости разработки новых паяльных печей для обеспечения большей управляемости процессами теплопередачи [7].

В табл. 3 и 4 приведены характеристики типичных бессвинцовых паяльных паст.

Таблица 3

Типичные характеристики бессвинцовых припоев [7]

Сплав	Температура плавления, °С	Предел текучести	Смачивание	Термостойкость
Sn/3,5Ag	216-221	Отлично	Отлично	Отлично
Sn/3,5Ag/0,7Cu	эвтектический			
Sn/5,8Bi	139-200	Хорошо	Хорошо	Отлично
Sn/0,7Cu	227	Хорошо		
Sn/9,0Zn	190-199	Отлично	Хорошо	Отлично
Sn/8,0Zn/3,0Bi	эвтектический			

Таблица 4

Параметры смачивания по меди [7]

Припой	Температура, °С	Краевой угол	Время, с
65Sn/37Cu	260	17	3,8
96,5Sn/3,5Ag	260	36	2
95Sn/5Sb	280	43	3,3
42Sn/58Bi	195	43	9,3
501Sn/50In	215	63	14,2

Из табл. 3, в которой приведены характеристики основных паяльных паст, видно, что бессвинцовые паяльные пасты имеют более высокую температуру плавления, чем общепринятые припои Sn/Pb.

Из параметров оплавления пасты на меди (табл. 4) видно, что бессвинцовые паяльные пасты не смачивают поверхность так же хорошо, как припой Sn63/Pb37, который растекается тонким и широким слоем. Дополнительные тесты показали, что в то время, как припои Sn63/Pb37 имеют растекаемость 93 %, у бессвинцовых паст этот параметр варьируется от 73 до 77 %.

Паяльные пасты состава Sn63/Pb37 имеют температуру плавления 183 °С, при этом пиковая температура выводов небольших компонентов достигает 240 °С, а температура выводов больших компонентов – 210 °С. Однако эта разница в 30 °С между большими и малыми компонентами не влияет на характеристики паяных соединений. Это связано с тем, что они формируются при температуре припоя на 27-57 °С выше температуры плавления. И так как текучесть металлов увеличивается при больших температурах, эти условия благоприятны для производства.

У бессвинцовых припоев, однако, точка плавления, например, Sn/Ag достигает 216-221 °С. Это приводит к тому, что выводы больших компонентов должны быть нагреты до температуры выше 230 °С, чтобы гарантировать плавление. Если при этом пиковая температура выводов малых компонентов не должна превышать 240 °С, то разница между большими и малыми компонентами уменьшается до 10 °С. Это также резко уменьшает разницу между точкой плавления припоя и пиковой температурой пайки в печи. Таким образом, в печи должна быть снижена разность пиковой температуры между большими и малыми компонентами и должен поддерживаться стабильный температурный профиль по поверхности ПП для обеспечения высоких производственных характеристик.

Системы удаления дыма и газа фирмы **filltronic**

С переходом на бессвинцовый припой паяльный дым станет более опасным [8]. Это связано с тем, что повышение температуры пайки повлечёт увеличение количества необходимого флюса на 50-70 % и образование большого количества газа в паяльном дыме.

Компания Filtronic может предложить 3 пути решения проблемы:

- мобильные фильтрующие устройства, удаляющие дым от точки пайки;
- фильтрующие устройства, удаляющие дым из зоны пайки;
- вытяжной шкаф с технологией "двойной воздушной занавески" .

Таким образом, одним из магистральных путей развития электронной промышленности является повышение степени обеспечения экологической безопасности технологических (производственных) процессов производства электронной техники.

Литература

1. **Милешко Л.П.** Введение в экологическую безопасность // Технологии техносферной безопасности. Вып. 1(47). 2013. С. 188-193. <http://ipb.mos.ru/ttb>.
2. **Реймерс Н.Ф.** Природопользование: словарь-справочник. М.: Мысль, 1990. 637 с.
3. **Пирогова Е.В.** Проектирование и технология печатных плат. М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2005. 560 с.
4. **Степанов В.** Прямая металлизация: да или нет? // Компоненты и технология, 2002. № 5. С. 140-141.
5. **Lundquist J., Медведев А., Салтыкова В.** Системы прямой металлизации // Компоненты и технологии, 2003. № 4. С.204-207.
6. **Chi-Chao Wan.** A Review of the Technology Development of Direct Metallization // Proc/Natl. Counc ROC(A), 1999. V23. №3. PP. 365-368.
7. **Суганума Х., Таманаха А., Ефимов А.** Технологии пайки нового поколения // Компоненты и технология, 2003. № 5. С. 160-162.
8. **Михайлова Г.** Переход к бессвинцовому припою. Filtronic предупреждает // Компоненты и технология, 2004. № 4. С. 188-191.