

УДК 546.4+547:66-936.46

Л. И. СТЕПАНОВА,
О. Г. ПУРОВСКАЯ**НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАЗРАБОТКИ
В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ***НИИ физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Исследовано влияние состава серноокисло-пероксидного раствора травления меди и природы веществ, стабилизирующих пероксид водорода и модифицирующих поверхность меди, на скорость травления, стабильность растворов, морфологию поверхности меди. Для стабилизации раствора без снижения скорости травления предложено использовать один из алифатических аминов или производное оксибензола, а для создания более развитой поверхности рекомендовано вводить в состав растворов дополнительно к стабилизирующему веществу одно из аминокпроизводных тетразола. Используя различный набор стабилизирующих и модифицирующих веществ, серноокисло-пероксидный раствор травления можно применять для регулирования уровня шероховатости поверхности меди, что позволяет рекомендовать его для разнообразных практических применений. Экспериментально обоснован состав пассивирующего раствора для формирования защитных органических пленок, обеспечивающих сохранение паяемости во времени медных проводников печатных плат.

The influence of the copper etching solution composition based on sulfuric acid and hydrogen peroxide, of the nature of substances which stabilize hydrogen peroxide and modify copper surface on the etching rate, solutions stability, morphology of copper surface have been investigated. For solutions stabilization without lowering the etching rate it has been offered to use one of the aliphatic amines or oxybenzene derivative. For formation of more developed surface it has been recommended to introduce one of tetrazole amino derivatives into the solution additionally to stabilizing substances. Sulfuric acid – hydrogen peroxide copper etching solution with different set of stabilizing and modifying admixtures can be utilized for regulation of the level copper surface roughness. This fact allows us to recommend sulfuric acid – hydrogen peroxide copper etching solution for different practical applications. The composition of passivating solution has been based experimentally for forming protective organic films able to preserve copper conductors solderability during storage.

Ключевые слова: поверхность меди, печатные платы, растворы травления, защитная органическая пленка.

Keywords: copper surface, printed boards, etching solutions, protective organic film.

Последнее время отечественным производителям печатных плат (ПП) все труднее удовлетворять требованиям конструкторских разработок и технологий. Пытаясь выйти на мировой уровень или приблизиться к нему, производители приобретают новое более точное и современное оборудование, но не всегда достигают желаемого результата, поскольку одним из важных факторов, влияющих на качество и класс точности изготовления ПП, является применение новых прогрессивных технологий и высококачественных специализированных материалов и химикатов, используемых для химических и электрохимических процессов. В течение ряда лет сотрудники лаборатории химии тонких пленок НИИ ФХП БГУ занимаются исследованиями в области усовершенствования некоторых операций в сложной последовательности технологии производства ПП. В данной статье приводятся результаты этих исследований, уже нашедшие практическое применение или находящиеся на стадии промышленной апробации.

Известно, что медная фольга, на которой методами фотолитографии формируется рисунок ПП, например на стеклотекстолите, при хранении на воздухе окисляется, что создает трудности в процессе пайки проводников при производстве устройств электронной техники. Для защиты от окисления и сохранения паяемости медных проводников и площадок ПП используются различные способы [1–3]. Наиболее часто медные поверхности покрывают оловом или сплавом олово – свинец. Способ нанесения и выравнивания поверхности таких покрытий называют *HASL* (от английского *Hot Air Solder Leveling* – выравнивание припоя горячим воздухом). Эти покрытия обеспечивают наилучшую паяемость площадок, однако характеризуются недостаточной планарностью, поэтому на смену им приходят более современные покрытия (золото, серебро, олово, органические защитные покрытия, лаковые флюсы) [1–3]), как правило, соответствующие требованиям международной директивы о запрете присутствия вредных веществ в продукции, в том числе свинца. Пока действие этой директивы не распространяется на территорию нашей страны, однако помнить о ее существовании небесполезно. Отметим, что в настоящее время в Беларуси *HASL* применяется повсеместно.

Анализируя достоинства и недостатки предлагаемых для замены *HASL* финишных покрытий, необходимо отметить следующее: осажденное в результате реакции химического замещения золотое покрытие обеспечивает более ровную поверхность, однако характеризуется несколько пониженной паяемостью. Пайка оплавлением выполняется примерно по той же технологии, что и *HASL*, но ручная пайка требует применения специальных флюсов.

Органические покрытия, или *OSP* (*organic solderability preservatives*), защищают поверхность меди от окисления и обеспечивают одинаково хорошую паяемость как непосредственно после изготовления, так и после хранения. Кроме того, они, как правило, совместимы с припоями и флюсами, применяемыми в промышленности. К достоинствам метода следует отнести

простоту нанесения защитной пленки, невысокую стоимость и превосходную планарность, его недостаток – малый срок сохранения паяемости (до 6 мес.) и ограниченное количество возможных перепаек.

Полученные в процессе химического осаждения покрытия из олова обеспечивают ровную поверхность и хорошую паяемость, хотя тоже имеют ограниченный срок пригодности для пайки. Бессвинцовые припои обладают теми же свойствами, что и свинецсодержащие, но состоят примерно на 99,8 % из олова и 0,2 % добавок.

По данным работы [4] наиболее распространенным после свинецсодержащих финишных покрытий на мировом рынке является Ni/Au (*HASL* – 60 %, Ni/Au – 20 %), а в Японии – *OSP* (*HASL* – 35 %, *OSP* – 41 %). Однако стоимость Ni/Au финишного покрытия в 2 раза выше, а *OSP* – в 3–3,5 раза ниже, чем стоимость *HASL*. Именно поэтому для применения в производстве электронных и радиоэлектронных изделий бытовой техники с точки зрения стоимости, простоты нанесения и экологичности наиболее перспективны *OSP*-покрытия, технология формирования которых продолжает совершенствоваться в связи с названными выше недостатками других методов. Конкретные составы подобных растворов содержат ноу-хау и в литературе не приводятся. На рис. 1 приведена схема нанесения органического защитного покрытия.

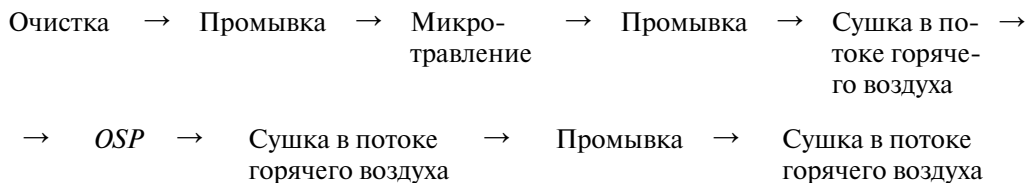


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая технологию нанесения органического защитного покрытия

Механизм защитного действия финишных покрытий *OSP* заключается в том, что сформированная на поверхности меди пленка, предотвращающая окисление металла, при воздействии флюса в месте пайки растворяется и открывает легкопаяемый неокисленный участок медной поверхности. Для успешного формирования органической защитной пленки очень важна стадия подготовки поверхности, поскольку только на хорошо протравленной поверхности этот процесс протекает с достаточной скоростью.

В свете сказанного при разработке технологического процесса нанесения защитных органических покрытий под пайку авторами статьи решались две самостоятельные, но взаимосвязанные задачи: разработка специального состава раствора для травления поверхности меди и обоснование состава раствора и условий нанесения защитной органической пленки на медную поверхность.

РАЗРАБОТКА СТАБИЛЬНОГО СЕРНОКИСЛО-ПЕРОКСИДНОГО РАСТВОРА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ФИНИШНЫХ ЗАЩИТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Повсеместно используемые в настоящее время для травления меди серно-кисло-персульфатные растворы достаточно дороги и трудно утилизируются. Альтернативой им могут быть серно-кисло-пероксидные растворы, все чаще используемые за рубежом, основными преимуществами которых являются: 1) возможность применения разнообразных резистов; 2) исключение операции осветления покрытия Sn—Pb в традиционной технологии производства ПП; 3) упрощение обработки стоков и образование при регенерации ценного продукта в виде $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, который легко утилизируется; 4) повышение четкости линий схемы; 5) возможность использования стационарных ванн и струйных установок; 6) улучшение атмосферы рабочей зоны, поскольку раствор не содержит аммиака или легколетучих кислот. Отмеченные преимущества пероксидных растворов и определили целесообразность проведения опытных работ по разработке состава серно-кисло-пероксидного раствора для подготовки поверхности медных проводников ПП перед нанесением финишных защитных органических покрытий.

Использование пероксида водорода в составе растворов травления встречает одно затруднение — пероксид водорода легко разлагается в присутствии ионов Cu^{2+} , частиц пыли и под воздействием света [5–7]. В патентной литературе приводится большое количество рецептур пероксидно-сульфатных растворов травления меди, отличающихся концентрацией основных компонентов, содержанием и природой стабилизирующих и ускоряющих добавок [8–14]. Для предотвращения разложения пероксида водорода предлагаются самые разные соединения: сульфокислоты, ароматические гидроксикислоты, амины, имины, амиды, органофосфонаты, некоторые полимеры. Для повышения скорости травления и создания более развитой поверхности в состав травителей дополнительно вводятся ускорители и модификаторы: триазолы и тетразолы, кетоны, диолы, циклические спирты, вольфраматы и молибдаты, тиосульфат и т. д.

Авторами статьи [15] определено, что в отсутствие стабилизаторов с ростом концентрации пероксида водорода от 10 до 50 г/дм³ скорость травления увеличивается почти в 7 раз, а с возрастанием содержания серной кислоты от 10 до 150 г/дм³ проходит через максимум при концентрации около 50 г/дм³ (рис. 2). Установлено также, что дополнительное введение в раствор сульфата меди в количестве 5–15 г/дм³ приводит к возрастанию скорости травления в 1,8–2 раза, причем чем выше концентрация основных компонентов, тем больше можно вводить соли меди. Дальнейшее увеличение содержания соли меди в растворе вплоть до 150 г/дм³ мало сказывается на скорости травления меди.

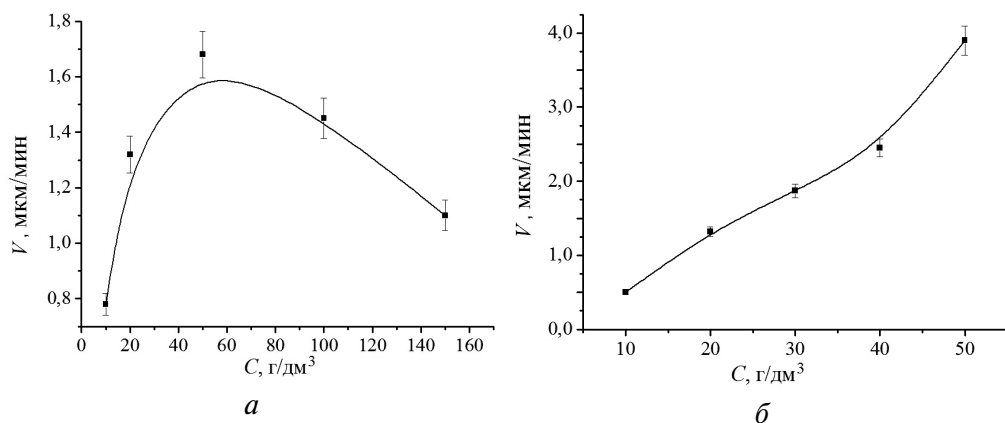


Рис. 2. Зависимость скорости травления меди от концентрации H_2O_2 (а) и H_2SO_4 (б).
Содержание ($\text{г}/\text{дм}^3$): H_2SO_4 – 20 (а), H_2O_2 – 20 (б), CuSO_4 – 5

Стабильность исследуемых растворов во времени определяется концентрацией основных компонентов, природой и концентрацией вводимых стабилизирующих веществ (табл. 1). В отсутствие последних скорость травления для хранившихся в течение 20 и 40 сут. растворов уменьшается примерно в 4 и 45 раз, а концентрация пероксида водорода снижается на 64–66 и 98–99 % соответственно по сравнению со свежеприготовленным раствором.

Установлено, что из всех испытанных веществ наиболее эффективно стабилизируют раствор один из алифатических аминов и производное оксибензола, не использовавшееся ранее для этих целей и в настоящее время патентуемое. Экспериментально показано, что после хранения в течение 20 и 40 сут стабилизированные добавлением этих соединений растворы характеризуются той же скоростью травления, что и свежеприготовленные растворы, а в некоторых вариантах стабилизации скорость травления даже несколько повышается. В присутствии указанных соединений концентрация пероксида водорода в растворе при хранении растворов снижается незначительно или практически не снижается. Дополнительное присутствие в стабилизированном растворе наряду с предлагаемыми соединениями одного из аминопроизводных тетразола не сказывается на скорости травления и стабильности раствора, но существенно влияет на морфологию поверхности меди. Введение в раствор дополнительно к стабилизирующему веществу бензотриазола или вольфрамата натрия, рекомендуемого в литературе для повышения уровня шероховатости поверхности, несколько снижает стабильность раствора травления (см. табл. 1).

Рисунок 3 иллюстрирует наиболее типичную морфологию поверхности меди до и после травления и показывает, что шероховатость поверхности образцов после травления сильно зависит от природы используемых добавок. В присутствии производных оксибензола поверхность меди после травления значительно более развитая, чем при наличии органического амина; дополнительное введение в раствор производного тетразола увеличивает шероховатость в обоих случаях.

Таблица 1

**Влияние состава раствора травителя, природы добавок и длительности хранения
на скорость травления и концентрацию пероксида водорода**

№ раствора	Состав раствора травителя, г/дм ³	Стабилизатор	Скорость травления, мкм/мин			Убыль концентрации пероксида водорода, %	
			В исходном растворе	После хранения, сут.		После хранения, сут.	
				20	40	20	40
1	H ₂ SO ₄ – 20	—	1,32	0,31	0,03	66	99
2	H ₂ O ₂ – 20	A*	1,56	1,27	1,31	1,5	2,4
3	CuSO ₄ – 5	B**	1,85	1,81	1,75	0,6	0,9
4		A + БТА***	2,34	2,29	2,21	0,3	0,5
5		A + ТЗ***	1,39	1,38	1,41	5,5	7,4
6		B + ТЗ	1,88	1,84	1,74	0,5	0,6
7		A + Na ₂ WO ₄	1,27	1,25	1,11	18,4	31,7
8	H ₂ SO ₄ – 150	—	2,30	0,59	0,05	64	98
9	H ₂ O ₂ – 50	A	2,50	2,50	2,38	0,8	1,2
10	CuSO ₄ – 15	A + БТА	2,05	2,27	2,57	Нет	0,2
11		A + ТЗ	3,75	3,94	4,02	Нет	0,3
12		A + Na ₂ WO ₄	2,00	1,84	1,57	12,7	18,6
13		B	3,55	3,50	3,50	Нет	0,3
14		B + БТА	3,35	3,17	2,95	9,2	14,4
15		B + ТЗ	4,60	4,84	4,75	Нет	Нет
16		B + Na ₂ WO ₄	3,45	3,05	2,65	12,7	35,2
17	H ₂ SO ₄ – 10 (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ – 200	—	0,65	—	—	—	—

* А – производное оксибензола, концентрация 0,5–1,0 г/дм³;

** Б – органический амин, концентрация 10–20 г/дм³;

*** БТА – бензотриазол;

ТЗ – аминопроизводное тетразола, Na₂WO₄ – концентрация 0,1 г/дм³.

Анализируя параметры шероховатости поверхности образцов на профилограммах, полученных до и после травления в растворах с различными добавками [15], можно полагать, что введение в раствор травления соединений в различных сочетаниях обеспечивает возможность регулирования формы, высоты и взаимного расположения неровностей поверхности, т. е. среднеарифметической неровности профиля поверхности. При одинаковой среднеарифметической неровности профиля поверхности высота неровностей и средний шаг их распределения по поверхности образцов после травления в разных растворах существенно различаются, по-разному выглядят и профилограммы [15].

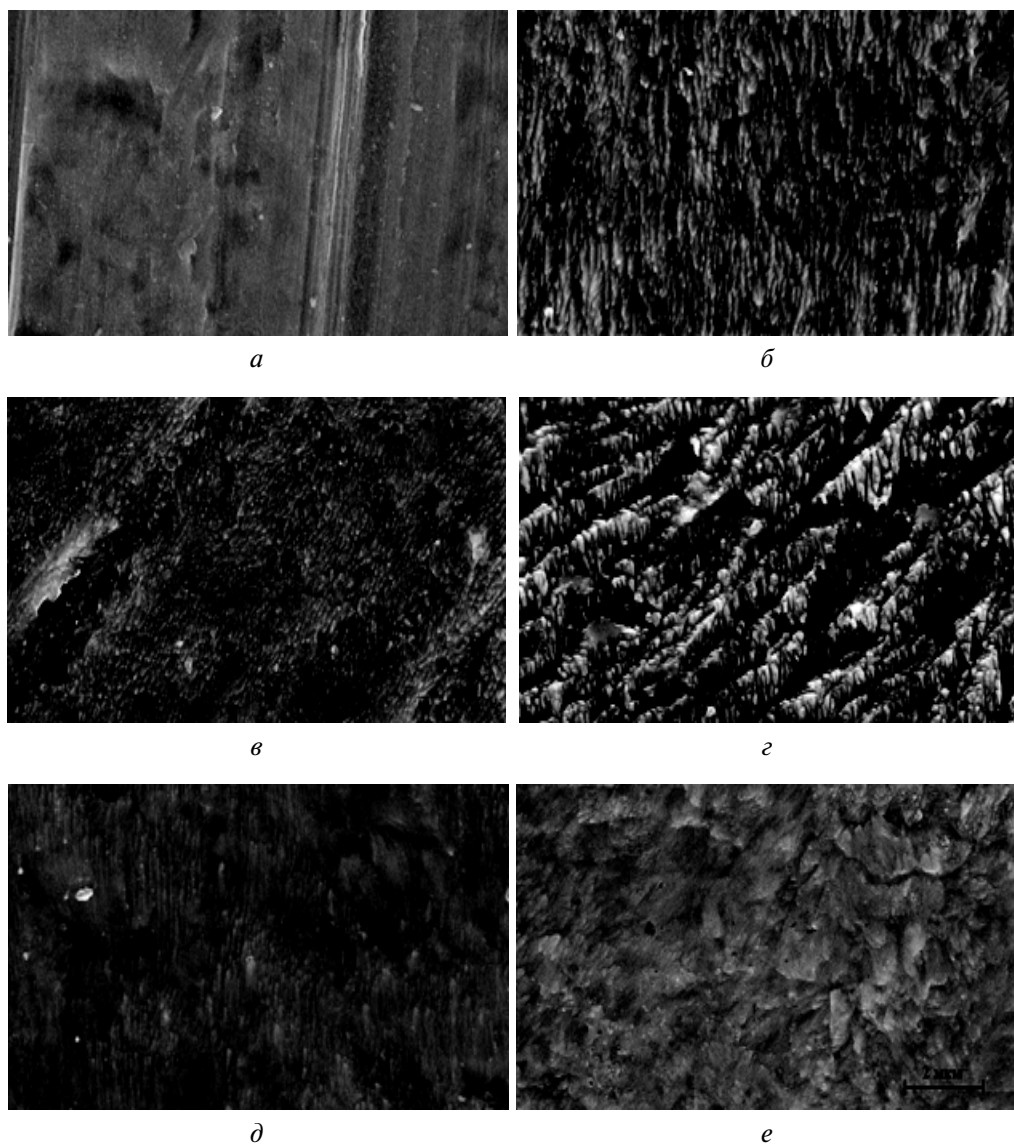


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение поверхности медной фольги до травления (*а*) и после травления в течение 1 мин в травителе ($\text{H}_2\text{SO}_4 - 150$, $\text{H}_2\text{O}_2 - 50$, $\text{CuSO}_4 - 15 \text{ г/дм}^3$) без добавок (*б*) и с добавками производного оксибензола (*в*, *г*), органического амина (*д*, *е*), аминопроизводного тетразола (*г*, *е*)

С возрастанием длительности травления среднее арифметическое неровности профиля поверхности заметно увеличивается при использовании серно-кисло-пероксидных растворов, за исключением растворов с органическим

амином, а также стандартного персульфатного раствора, что в первом случае может быть связано с выравнивающим действием стабилизирующего вещества, а во втором — с малой скоростью травления ($0,4 - 0,6$ мкм/мин).

По мере эксплуатации сернокисло-пероксидного раствора травления концентрация ионов меди в нем возрастает, поэтому для практического использования представляет интерес оценка предельной концентрации ионов меди в растворе, при которой раствор еще сохраняет работоспособность. Экспериментально установлено, что при поддержании в корректируемом растворе концентрации пероксида водорода и серной кислоты не ниже 10 и 20 г/дм³ соответственно травление протекает с заметной скоростью при наличии в растворе до $0,8 - 1,1$ моль/дм³ ионов меди. Это позволяет в течение рекомендуемого времени травления ($0,5 - 1,0$ мин) обработать в одном литре раствора $4 - 5$ м² поверхности меди.

Растворимость сульфата меди в присутствии серной кислоты по данным [16] невелика и уменьшается с понижением температуры, поэтому удалить значительную часть накопившейся в процессе длительного использования сернокисло-пероксидного раствора травления соли можно при охлаждении. Нами показано, что после разбавления и корректировки отфильтрованного от осажденного сульфата меди раствора по серной кислоте и пероксиду водорода он вновь может быть использован для травления. Для полного удаления ионов меди можно применить метод ионного обмена, а оставшийся раствор серной кислоты также использовать в составе раствора травления повторно.

Таким образом, из полученных данных следует, что при использовании для стабилизации сернокисло-пероксидных растворов травления одного из производных оксибензола, органического амина, бензотриазола и аминопроизводного тетразола в разных сочетаниях снижается непроизводительный расход пероксида водорода, увеличивается длительность эксплуатации раствора и появляется возможность регулирования шероховатости поверхности меди в зависимости от назначения последующих операций.

Раствор травления, стабилизированный алифатическим амином, успешно использовался для подготовки поверхности медной фольги печатных плат перед нанесением защитных органических пленок, сохраняющих ее паяемость при длительном хранении на ОАО «Горизонт». Раствор с добавкой производных оксибензола, характеризующийся высокой скоростью травления и позволяющий получить шероховатую развитую поверхность, используется для замены низкоэкологичного, дорогостоящего и трудно утилизируемого персульфатного раствора [17] при травлении меди с деталей и подвесок в процессе производства ПП на ОАО МЧЗ. При дополнительном введении в раствор травления аминопроизводного тетразола раствор перспективен при подготовке изделий из меди и ее сплавов перед осаждением гальванических покрытий с целью обеспечения их высокой адгезии.

ОБОСНОВАНИЕ СОСТАВА И УСЛОВИЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАСТВОРА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ФИНИШНЫХ ЗАЩИТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Некоторые органические соединения (бензотриазол, толилтриазол, имидазол и их производные, ряд тетразолов и тиазолов) эффективно ингибируют атмосферное окисление меди [18–23]. При обработке поверхности меди в растворах указанных соединений в результате реакции между атомами азота органического соединения и атомами меди с поверхности формируется невидимая компактная мультислойная защитная пленка, толщина которой зависит от природы гетероциклического азотсодержащего ингибитора коррозии, условий формирования и составляет от 3–10 до 100–500 нм. Эффективность ингибирования зависит от условий протекания реакции, состава и структуры молекул ингибитора, однако до сих пор не сформулированы требования к составу и расположению функциональных групп в молекулах указанных соединений, которые способствуют проявлению наилучших защитных свойств у азолов. Возможность использования конкретного органического ингибитора коррозии для формирования финишного защитного покрытия медных проводников ПП в технологии *OSP* определяется не только защитными свойствами формирующейся пленки, но и ее способностью сохранять паяемость меди до и после хранения.

Составы растворов *OSP*, которые приводятся в патентной и специальной технической литературе [2, 3, 24–27], как правило, зашифрованы, однако ясно, что главным при разработке этих составов является выбор хелатообразующего органического соединения-ингибитора. Анализ имеющихся данных показывает, что нет строгого соответствия между защитными свойствами пленок и их способностью обеспечивать паяемость медных проводников. По данным [26] для сохранения паяемости требуются, как правило, более толстые пленки, чем при коррозионной защите. Именно поэтому наряду с выбором активного вещества при разработке состава раствора *OSP* необходимо определить возможные пути регулирования толщины защитных пленок.

В результате испытания ряда гетероциклических азотсодержащих соединений (бензотриазол, имидазол, 5-аминотетразол, бензимидазол, меркаптобензотриазол и др.) для дальнейших исследований было выбрано одно (далее – активное вещество АВ), не являющееся дефицитным, токсичным и характеризующееся невысокой стоимостью [28]. Получение защитных пленок достаточной толщины, обеспечивающих удовлетворительную паяемость меди, в технологически приемлемых температурных и временных интервалах определялось подбором оптимального содержания компонентов раствора.

Концентрацию АВ варьировали в пределах 1–5 г/дм³. Для увеличения растворимости органического соединения в раствор дополнительно вводили уксусную кислоту (20–60 г/дм³), для ускорения реакции между органическим соединением и металлической медью – соль меди (0,5–2,5 г/дм³), для улучшения смачиваемости поверхности меди и формирования более равномерных

пленок — поверхностно-активное вещество ($5\text{--}200\text{ мг/дм}^3$), а также изменяли длительность ($0,5\text{--}5,0\text{ мин}$) и температуру ($30\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$) обработки образцов.

Оптимальный состав раствора для получения защитных пленок (г/дм^3): АВ 2—3, уксусная кислота 20—60, ацетат меди $0,5\text{--}2,5$, смачиватель $0,01\text{--}0,1$. Нанесение пленок лучше всего проводить из нагретого до $38\text{--}55\text{ }^\circ\text{C}$ раствора в течение $0,5\text{--}2\text{ мин}$. Из раствора такого состава формируется защитная пленка толщиной $60\text{--}70\text{ нм}$.

Оценить толщину и качество защитной органической пленки можно путем ее растворения в этиловом спирте, подкисленном соляной кислотой, и снятия спектра поглощения полученного раствора. Чем выше содержание ацетата меди и неионогенного ПАВ в растворе для осаждения защитных пленок, тем толще пленка и больше оптическая плотность (рис. 4, *a*, *б*). Сопоставление спектров поглощения растворов, полученных при растворении защитных пленок, нанесенных на образцы одинаковой площади в идентичных условиях из разработанного раствора оптимального состава и запатентованного раствора Mesceal фирмы Lantronik (Голландия), показывает, что толщина защитной пленки в обоих случаях близка (рис. 4, *в*).

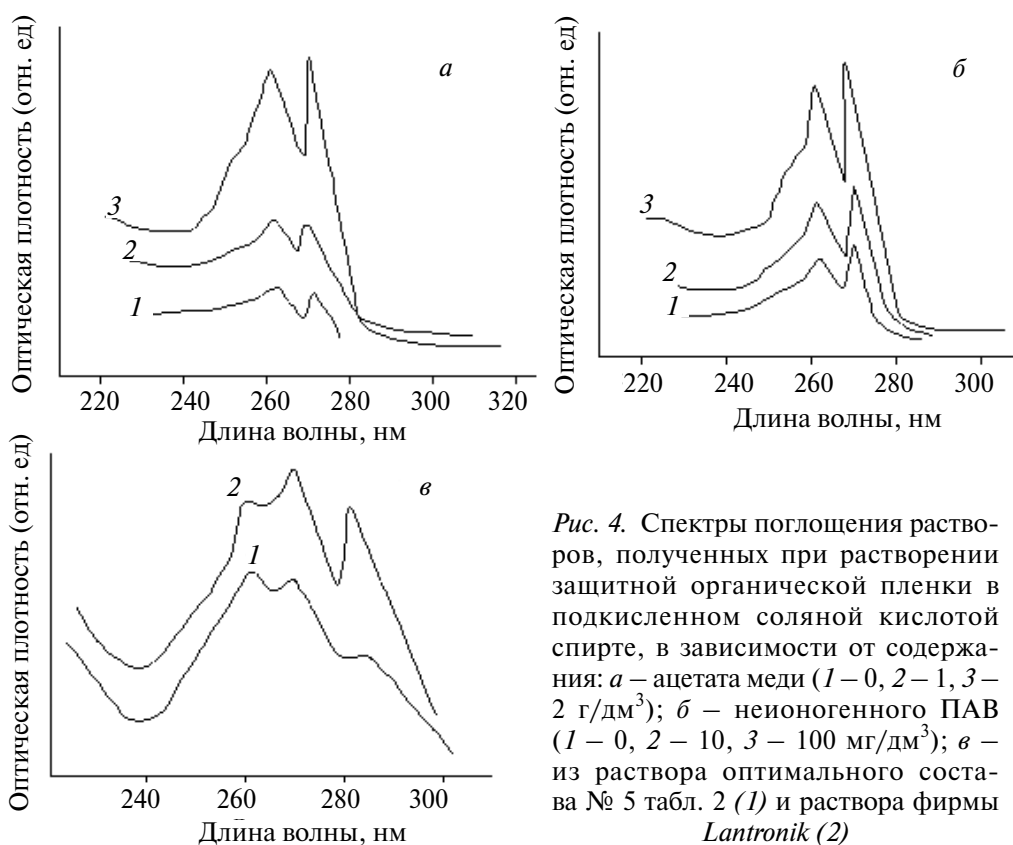


Рис. 4. Спектры поглощения растворов, полученных при растворении защитной органической пленки в подкисленном соляной кислотой спирте, в зависимости от содержания: *a* — ацетата меди (1 — 0, 2 — 1, 3 — 2 г/дм^3); *б* — неионогенного ПАВ (1 — 0, 2 — 10, 3 — 100 мг/дм^3); *в* — из раствора оптимального состава № 5 табл. 2 (1) и раствора фирмы Lantronik (2)

Таблица 2

**Данные о паяемости медной фольги с защитной пленкой,
нанесенной из пассивирующих растворов разного состава
(температура раствора 40 °С, длительность обработки 1 мин)**

№ п/п	Состав пассиви- рующего раствора, г/дм ³	Паяемость по ГОСТ 23752-79			Вид поверхности фольги печатной платы	
		После нанесения защитной пленки	После про- грева образ- ца в течение 10 мин при 200 °С	После хранения образца в течение 9 мес.	Сразу по- сле нанесе- ния плен- ки	После прогре- ва 10 мин при 200 °С
1	АВ – 1 Уксусная кис- лота – 20–60	–	–	–	Полума- товая	Сильноокис- ленная с цветами побежалости
2	АВ – 2–3 Уксусная кис- лота – 20–60	+	–	–	Полублес- тящая	Окисленная, красно-корич- невая
3	АВ – 5 Уксусная кис- лота – 20–60	+	–	–	Матовая с развода- ми	Матовая с разводами, местами окисленная
4	АВ – 2–3 Уксусная кис- лота – 20–60 Ацетат меди – 0,5–2,5	+	–	+	Блестя- щая	Полублестя- щая со слабы- ми следами окисления
5	АВ – 2–3 Уксусная кис- лота – 20–60 Ацетат меди – 0,5–2,5 Синтанол ДС– 10 – 10–100	+	+	+	Блестя- щая	Блестящая, без следов окисления

Наличие этой защитной пленки позволяет осуществлять пайку сразу после нанесения, а также после хранения в течение 9 мес. и прогрева при 200 °С (образец № 5, табл. 2).

При исследовании микрошероховатости поверхности образцов на профилометре установлено, что сформированная из разработанного раствора защитная пленка сглаживает рельеф поверхности меди, снижает ее шероховатость, что подтверждается данными электронно-микроскопических исследований (рис. 5). На снимках поверхности медной фольги видно, что защитная пленка раствора *Mecseal* маскирует микрорельеф (рис. 5, б), характерный для не обработанной поверхности меди (рис. 5, а).

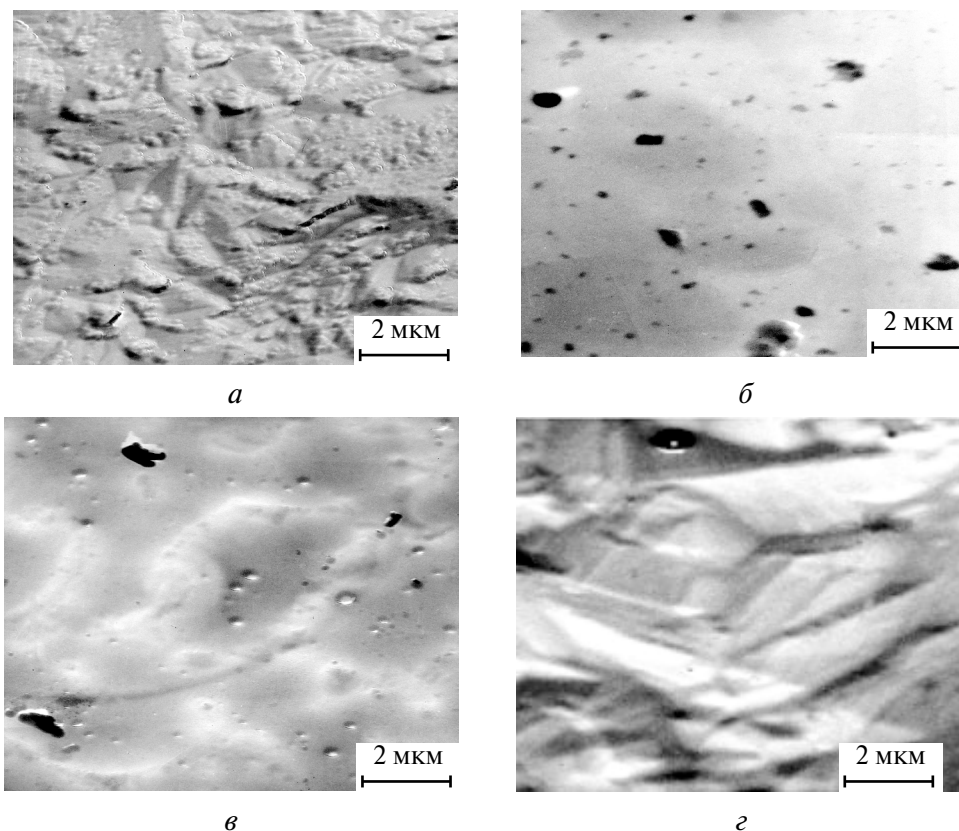


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки поверхности медной фольги после микротравления (а), обработки в растворе *Mecseal* (б), обработки в растворах составов № 5 (в) и № 1 (г) табл. 2

Аналогичный эффект достигается при обработке меди в пассивирующем растворе состава № 5 (см. табл. 2, рис. 5, в). Если же защитная пленка наносится с отступлениями от оптимальных условий (например, в отсутствие соли меди в растворе (см. табл. 2, раствор № 2)) и ее толщина невелика (≥ 10 нм), морфология поверхности меди с нанесенной защитной пленкой (см. рис. 5, г) близка к морфологии поверхности необработанного образца (см. рис. 5, а).

Проведенные типовые испытания ПП с нанесенным защитным органическим покрытием из разработанного авторами статьи раствора показали, что по основным техническим параметрам платы с таким финишным покрытием не уступают платам, обработанным в закупаемом в Голландии растворе *Mecseal*, хорошо паяются вручную и «волной» как в свежеполученном виде, так и после натурного хранения. Ориентировочная стоимость 1 дм³ разработанного раствора ниже стоимости зарубежных аналогов в 2–2,5 раза. В настоящее время он используется на практике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанные пути стабилизации пероксидных растворов травления меди позволяют не только снизить непроизводительный расход пероксида водорода и тем самым увеличить длительность эксплуатации раствора, но и повысить скорость травления, а также регулировать шероховатость поверхности меди в зависимости от назначения последующих операций. Стабилизированный органическим амином раствор уже используется как микротравитель в процессах нанесения тонких защитных органических пленок для сохранения паяемости поверхности меди. Травители с добавками фенолятов и тетразолов применяются для удаления медных покрытий с оборудования ванн и подвесок, а при дополнительном введении тетразолятов пригодны для подготовки поверхности перед нанесением толстых гальванических или лакокрасочных покрытий для обеспечения высокой адгезии.

Медную фольгу на поверхности стеклотекстолита, используемого при производстве ПП, можно защитить от процесса окисления, затрудняющего пайку, путем кратковременной (0,5–2,0 мин) обработки в подогретом до 38–55 °С водном пассивирующем растворе, включающем активное органическое вещество из класса замещенных азолов, уксусную кислоту, ацетат меди в количестве 2–3, 20–60, 0,5–2,5 г/дм³ соответственно и 10–100 мг/дм³ поверхностно-активного вещества неионогенного типа.

Последовательное использование разработанных растворов в предлагаемом варианте технологии *OSP* позволяет сформировать органическое защитное покрытие, по своим параметрам (толщина слоя, способность к пайке, в том числе «волной») не уступающее зарубежным аналогам. Разработанная технология используется на практике (ОАО «Горизонт»), что позволяет снизить трудоемкость, себестоимость, материало- и энергоемкость процесса нанесения финишных защитных покрытий в сравнении с процессом *HASL*.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Галецкий Ф. П. // Экономика и производство. 2000. № 12. С. 1–25.
2. Carano M., Hant J. // Rockwood Electrochemicals. 2003. P. 1–19.
3. Alternative Technologies for Surface Finishing // Information of USA Environment Protection Agency. 2001. P. 6–41.
4. Смертина Т. Н. // Технологии в электронной промышленности. 2005. № 1. С. 21–25.
5. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода / пер. с англ. Г. Д. Вигдоровича; под ред. А. И. Горбанева. М. : Иностр. лит-ра, 1958.
6. Химия и технология перекиси водорода. Л. : Химия, 1984.
7. Перекись водорода и перекисные соединения / под ред. М. Е. Позина. Л. : Химия, 1951.

8. Пат. США № 4 130 454, 1978; 4 130 455, 1978; 4 130 646, 1978; 4 144 119, 1978; 4 158 592, 1977; 4 233 112, 1980; 4 233 113, 1980; 4 395 302, 1981; 4 401 509, 1983; 4 419 183, 1983; 4 437 927, 1984; 4 437 931, 1984; 5 211 927, 1993; 5 431 776, 1995; 5 439 783, 1995; 5 942 202, 1999.
9. Заявки Японии № 79.35140, 1979; 58.3775, 1983; 58.84975, 1983; 05.278.568, 1993; 10.30194, 1998; 2002.76.611, 2001; 2002.76.610, 2002; 2002.47.583, 2002.
10. Заявки ФРГ № 2.823.068, 1978; 2.848.475, 1979; 4.401.177, 1995; 10.066.028, 1997; 19.732.419, 1998.
11. Заявка Франции 2751634, 1998.
12. Европ. пат. № 353084, 1990.
13. Пат. Нидерл. № 810468, 1981.
14. Пат. Польши № 136853, 1987.
15. Степанова Л. И., Дворак А. М. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2012. № 2. С. 55–61.
16. Moenes L. E. // Plat. Surface Finish. 1984. Vol. 71, № 7. P. 70–74.
17. Справочник по гальванотехнике / под ред. А. М. Гинберга. М. : Металлургия, 1987. 736 с.
18. Lewis G. // Corrosion. 1982. Vol. 22, № 6. P. 579–584.
19. Xue G. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1988. № 6. P. 1487–1488.
20. Huang C. H. // Plat. Surf. Finish. 1986. Vol. 73, № 6. P. 96–100.
21. Notoya T. // Corrosion USA. 1979. Vol. 35, № 5. P. 193–200.
22. Notoya T. // Boshoku Gijutsu. 1981 Vol. 30. P. 381–389.
23. Musiani M. M. // J. Electroanal. Chem. 1987. Vol. 217. P. 187–202.
24. Пат. США № 5 373 656, 1993; 5 435 860, 5 439 783, 1995; 5 498 301, 5 560 785, 5 795 409, 5 476, 1996. Евр. пат. № 0595 343 A2, 1993. Пат. Великобр. № 2 331 999A, 2 336 378, 1999; 2 336 3782 336 378. Заявки Японии № 05.165.585, 05.98.474, 05.202.492, 05.00.392, 05.156.475, 1993; 06.173.023, 06.128.767, 06.85.455, 06.173.021, 06.173.022, 06.88.258, 06.116.763, 1994.
25. OSP in Japan. // Proceeding (Chem. Sci). 2000. Vol. 112, № 5. P. 1–12.
26. Carano M. // Technical Bulletin of Rockwood Electrochemicals. 2003. P. 1–4.
27. Bastecki C. // Alpha Metals- Internal Technical Report. 1996. March. P. 1–7.
28. Степанова Л. И., Пуровская О. Г. // Вестн. БГУ. Сер 2. 2010. № 2. С. 26–32.

Поступила в редакцию 15.12.2013.