

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гурченко П.С. Упрочнение при индукционном нагреве и управляемом охлаждении. - Гомель: ИММС НАНБ, 1999 г. – 193 с.
2. Теория и технология химико-термической обработки: учеб. пособие/ Л.Г. Ворошнин, О.Л. Менделеева, В.А. Сметкин. – М.: Новое знание; 2010. – 304 с.
3. ОАО "ВИАСМ" [Электронный ресурс] / Новый способ нанесения защитных покрытий. Режим доступа: [http://www.viasm.ru/povui\\_sposob.htm](http://www.viasm.ru/povui_sposob.htm) Дата доступа: 1

УДК 621.9.047.4

Л.И. Степанова, доц., канд. хим наук; С.С. Перевозников, научн. сотр.  
(НИИ ФХП БГУ, г. Минск)  
Т.В. Богдашич, нач. отдела. печ. плат;  
А.Л. Пархимович, нач. техбюро фотогальванохимии  
(ОАО «Минский часовой завод»)

### **НОВЫЙ ПРОЦЕСС СЕЛЕКТИВНОГО УДАЛЕНИЯ ОЛОВЯННОГО МЕТАЛЛОРЕЗИСТА С ПОВЕРХНОСТИ МЕДНЫХ ПРОВОДНИКОВ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ**

Металло-резистивное покрытие из чистого олова или сплава олово-свинец защищает поверхность меди в процессе формирования рисунков печатных плат при вытравливании медной фольги в специальных электролитах. После формирования рисунка его селективно удаляют с поверхности меди, что позволяет проводить дальнейшие операции. Для удаления олова или его сплавов с поверхности меди в настоящее время используются в основном два типа растворов: на основе азотной кислоты и нитрата железа или на основе борфтористоводородной кислоты и пероксида водорода [1-5]. В настоящее время рядом зарубежных фирм предлагается достаточно большое количество растворов для селективного удаления олова и предприятия РБ, производящие печатные платы, вынуждены приобретать их за валюту.

Цель данного исследования – разработка нового процесса селективного удаления олова с поверхности медных проводников печатных плат в растворе на основе азотной кислоты и нитрата железа, характеризующегося высокой скоростью травления олова при низкой скорости растворения меди и более низкой стоимостью в сравнении скупаемыми за рубежом Республики растворами.

Олово и медь легко растворяются в азотной кислоте высокой концентрации с образованием оловянной кислоты и нитрата меди соответственно. Процесс растворения в обоих случаях протекает с ак-

тивным выделением оксидов азота, поскольку первичным продуктом реакции является малоустойчивая азотистая кислота. Обе реакции являются экзотермическими.

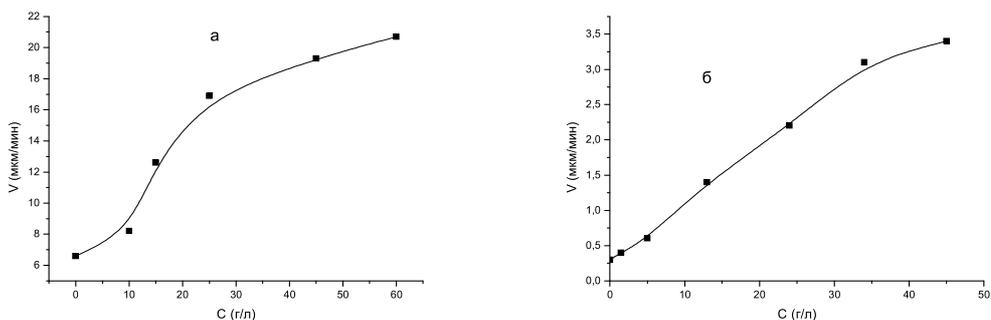
Для снижения скоростей растворения меди и разогрева раствора в процессе травления, а также блокирования выделения токсичных оксидов азота в литературе предлагается вводить в его объем так называемый стабилизатор-ингибитор (СИ), например сульфамат аммония [1-4], реагирующий с азотистой кислотой с выделением азота и образованием серной кислоты. Аналогичное действие, согласно патентным данным [1-3], оказывают другие аминопроизводные сульфокислот, например сульфамид, сульфаниламид, а также такие соединения как 3-амино5-метилизоксазол, 4-амино1,2, 3-изоксазол и др.

В результате предварительных исследований установлен диапазон оптимальных концентраций основных компонентов раствора травления — азотной кислоты и нитрата железа, вводимого в раствор для растворения интерметаллида Cu-Sn (неизбежно образующегося на границе раздела между двумя металлами), что позволяет проводить процесс травления с достаточно высокой скоростью (до 5–7 мкм/мин). Отметим, что предлагаемый состав заметно отличается от приводимых в литературе большим в 1.4–1.7 раз содержанием азотной кислоты и меньшим в 1.9–2.3 раза содержанием дорогостоящего нитрата железа (III). Показано, что для получения розовой полублестящей поверхности меди после удаления олова в раствор целесообразно вводить ингибитор коррозии меди и хлорид-ион. В качестве стабилизатора-ингибитора (СИ) авторами вместо сульфамата аммония используется одно из аминопроизводных сульфокислоты. Таким образом, в результате предварительных исследований был предложен состав, содержащий комплекс добавок, включающий азотсодержащий гетероциклический ингибитор коррозии меди – бензотриазол (БТА), стабилизатор-ингибитор (СИ) и хлорид ион, причем последний предлагается вводить в раствор не в виде соляной кислоты, как рекомендовано в литературе, а в составе хлорида железа, что позволяет заменить часть дорогостоящего азотнокислого железа на более дешевый хлорид без ухудшения характеристик травителя.

Анализ результатов, полученных при варьировании состава раствора травления, показал: 1) в отсутствие добавок скорость растворения олова достаточно высока, но высока и скорость растворения меди, а скорость разогрева раствора (загрузка 4 дм<sup>2</sup>/л) достигает 1.5 °С /мин; 2) введение в раствор травления только БТА хотя и приводит к некоторому снижению скорости растворения меди, но практически не оказывает влияния на скорость разогрева раствора; 3) использование в составе раствора СИ в отсутствие БТА гарантирует снижение как скоро-

сти растворения меди, так и разогрева раствора, но поверхность меди после травления выглядит матовой и окисленной; 4) только совместное введение БТА и СИ при оптимальном соотношении их концентраций гарантирует низкую скорость растворения меди, незначительный разогрев раствора в процессе травления и получение светлой полублестящей поверхности меди; 5) концентрацию азотной кислоты в растворе желательно поддерживать на уровне 4.5–5.0 мол/л при более высокой концентрации возрастает скорость травления олова, но еще более заметно – меди, при более низкой существенно снижается скорость растворения олова, что вряд ли целесообразно; 6) повышение концентрации СИ в сравнении с оптимальной практически не изменяет параметры работы раствора, снижение этой концентрации приводит к увеличению скорости растворения меди и более интенсивному разогреву раствора; 7) снижение концентрации бензотриазола в присутствии СИ приводит к ухудшению внешнего вида поверхности меди при практически тех же других характеристиках раствора в сравнении с раствором оптимального состава; 8) замена СИ на сульфамат аммония в рекомендуемом составе не позволяет получить хорошее качество поверхности меди после травления.

Совокупность всех полученных результатов позволяет рекомендовать в качестве оптимального раствор состава (моль/л):  $\text{HNO}_3$  – 0.5, ион Fe(III) – 0.18, хлорид-ион – 0.22, БТА – 0.07, СИ – 0.015. Скорости растворения олова и меди в таком растворе составляют 6.9 и 0.3 мкм/мин, а скорость разогрева раствора – 0.5 и 0.2 °C/мин соответственно. В отсутствие комплекса добавок аналогичные характеристики раствора: 7.0 и 2.5 мкм/мин и 1.5 и 0.5 °C/мин соответственно.



**Рисунок - Зависимость скорости травления олова (а) и меди (б) от концентрации растворенных олова (а) и меди (б)**

В процессе травления в растворе накапливаются ионы олова и меди, что приводит к повышению скорости растворения обоих металлов (рис.) При возрастании концентрации ионов олова от 5 до 60 г/л скорость травления возрастает более, чем в три раза, а при увеличении

концентрации ионов меди от 1.5 до 45 г/л скорость растворения меди возрастает более чем в 10 раз, однако, за счет высокой скорости травления олова можно снизить длительность процесса – и в этом случае количество растворенной меди снижается до приемлемого уровня. Рекомендуемый раствор при условии корректировки по азотной кислоте и поддержании первоначального объема раствора за счет добавления свежих порций раствора работоспособен вплоть до накопления 180—200 г/л суммы ионов олова и меди.

Наряду с металлоемкостью важной характеристикой раствора является его стоимость. Из анализа данных (табл.) следует, что рекомендованный раствор характеризуется стоимостью в 1.6 раз более низкой, чем раствор из работы [4] и в 1.4 раза ниже, чем у закупаемого за рубежом раствора фирмы MacDermid при сопоставимых или лучших параметрах процесса травления.

**Таблица 3 – Стоимость и характеристики некоторых растворов**

Раствор	Скорость растворения, мкм/мин		Стоимость, долл./л
	Sn	Cu	
Без добавок	7.0	2.5	0.62
В присутствии добавок	6.9	0.3	1.04
Из работы [4]	4.1	0.3	1.68
Раствор Eliminator SNH фирмы MacDermid (Голландия)	6.6	0.3	1.41

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Патенты США №№ 4921571 (1990), 5219484, 5244539, 5234542, 5512201, 5741432, 5911907, 5928529, 5989449(1999), 6258294 (2001).
2. Патент Канады № 2248497 (2002)
3. Патенты России №№ 2257424 (2005), 2351689, 2470093 (2012)
4. Shaigan N., Ashrafizaden S.N. // J. Appl. Electrochem. 2006. Vol. 36. № 9. P. 1043-1049.
5. Фроленков К.Ю., Винокуров А.Ю. Кирсанова О.В. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2012. Т. 20. № 1 С. 32-48.