

Влияние анодного материала на качество гальванических медных покрытий

Светлана Шкундина,
svetlana.shkundina@ostec-group.ru

При нанесении гальванических медных покрытий, в частности, на поверхность печатных плат, нельзя недооценивать значения типа и качества анодного материала. В статье рассказывается о преимуществах медных шаровых анодов, которые в последнее время широко используются на многих предприятиях, вытесняя традиционные плоские аноды и бруски.

Аноды служат, в первую очередь, для подвода тока в электролит и для равномерного распределения его по покрываемой поверхности. Менее важно второе назначение растворимых анодов — возмещать убыль металла в электролите взамен выделенного при покрытии изделий. При этом нельзя не учитывать побочного действия анодов — загрязнения ванны шламом и посторонними примесями.

Шлам представляет собой выкрошившиеся кристаллики металла, окислы, межкристаллические включения и т.д. Шлам легко взмучивается в ванне, осаждается на покрываемой поверхности, ухудшая внешний вид и качество покрытия. Чтобы шлам не попадал в ванну, на аноды надевают анодные мешки с завязками, удерживающими их от сползания с анода.

Мешки шьют из хлориновой ткани хлориновыми нитками, вытянутыми из самой ткани. Верхний край мешка должен быть на 50—70 мм выше зеркала электролита, чтобы шлам не мог выплеснуться в ванну. Для гарантии от прорыва на каждый анод лучше надевать по два мешка — один на другой. Перед употреблением мешки необходимо выдерживать в 5%-й серной кислоте, промыть сначала водопроводной водой, затем — деионизованной. Мешки надо периодически снимать с анодов, стирать и перед повторным применением внимательно проверять их целостность.

Медные аноды для классических процессов кислого меднения должны содержать не менее 0,02% фосфора. Аноды, не содержащие фосфора, негативно влияют на процесс металлизации, а также растворяются с образованием шлама. Производители предлагают медные аноды с широким диапазоном содержания фосфора от 0,03 до 0,16%. Неравномерное распределение фосфора в объеме анода ухудшает процесс металлизации, как и неправильно сбалансированное его содержание.

Для электролитов меднения, применяемых для изготовления печатных плат, используются медно-фосфористые аноды марки АМФ (ГОСТ 767—70), содержащие от 0,02 до 0,1% фосфора, растворяющиеся равномерно и без образования шлама. При более высоком содержании фосфора (0,13%) на аноде образуется пассивная пленка, что сопровождается значительным увеличением переходного сопротивления на границе «медь-электролит» вплоть до прекращения процесса при $i_a = 2,5 \text{ А/дм}^2$. При малом содержании фосфора (менее 0,02%) аноды начинают «шламить»: образующиеся при растворении одновалентные ионы меди не связываются фосфором, и в результате реакции $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Cu}^{2+}$ частицы металлической меди образуют шламы.

Перед завешиванием в ванну новые медные аноды необходимо подтравить в растворе персульфата аммония (200—250 г/л + 5—7 г/л серной кислоты) или в растворе азотной кислоты, разбавленной 1:3 с водой, чтобы убрать верхний окисный слой. Если аноды АМФ горячекатаные, то поверхностный слой, вследствие выгорания фосфора, обеднен им, поэтому такие аноды рекомендуется выдерживать в растворе персульфата аммония 20—30 мин. для растворения наружного слоя толщиной 40—50 мкм.

Анодный выход по току с увеличением анодной плотности тока снижается за счет пассивирования анода, затрудняющего растворение. Простейшим и самым распространенным способом улучшения растворимости анодов считается способ снижения плотности анодного тока путем завешивания в ванну анодов с большей площадью, чем покрываемая поверхность. Для стабилизации анодного процесса, предотвращения пассивации анодов, улучшения их растворимости желательно иметь анодную поверхность в 2—3 раза превосходящую

катодную, не изменяющуюся при эксплуатации ванн.

Длина анода должна выбираться таким образом, чтобы нижний край печатной платы был на уровне и даже несколько ниже нижней кромки анодов, иначе происходит значительная концентрация тока на нижних краях платы и медь начинает «гореть». Расстояние между анодом и платой должно быть не менее 20 см. Зазор между анодами на одной штанге не должен превышать половины расстояния между анодами и покрываемой площадью. Это нужно, чтобы медный слой равномерно осаждался на заготовках печатных плат.

В настоящее время в качестве анодного материала при электрохимическом меднении чаще всего используют медные пластины или бруски, что не всегда позволяет сохранять постоянство анодной поверхности. При проведении гальванического осаждения металла очень важно поддерживать определенное соотношение анодной и катодной поверхностей, оно должно сохраняться постоянным, поскольку его изменение может вызвать ряд проблем:

- избыточное шламообразование;
- повышение эксплуатационных расходов;
- неравномерное осаждение.

По мере растворения поверхность плоского анода значительно уменьшается, что создает определенные трудности. При применении брусков в корзинах картина меняется в лучшую сторону. Но здесь возникает проблема «зависания» брусков в корзине. Зависшие бруски могут перекрывать друг друга с образованием пустот, что также приводит к неравномерному осаждению металла.

Процессу «зависания» не подвержены шаровые аноды (см. рис. 1). Они непрерывно оседают на дно корзины, не мешая друг другу (см. рис. 2). В этом случае анодная поверхность остается



Рис. 1. Медные шаровые аноды



Рис. 2. Титановая корзина с медными шариками



Рис. 3. Титановая корзина

постоянной, и соблюдается соотношение анодной и катодной поверхностей.

В качестве материала для изготовления анодных корзин при гальваническом меднении лучше всего использовать титан (см. рис. 3). На титане в присутствии ничтожных следов кислорода или иных окислителей образуется тонкая непроявляющаяся окисная пленка, которая разрушается только в присутствии ионов фтора. При использовании титановых корзин нужно, чтобы корзина была наполнена анодным материалом выше верхнего края покрываемой площади. Титановая корзина может находиться без тока в неработающей ванне.

Медные шаровые аноды по сравнению с традиционными (в виде полос) позволяют вести процесс нанесения покрытий при постоянных технологических режимах и при высоких плотностях тока практически с полным использованием меди. В результате получаются беспористые мелкокристаллические покрытия.

Применение плоских анодов и брусков в корзинах требует периодического контроля их состояния. Каждый анод нужно проверить, чтобы определить степень его растворения и необходимость замены. Важно также проверить каждую анодную корзину с брусками, для чего нужно развязать, а потом завязать анодные мешки и встряхнуть корзины, чтобы убедиться, что бруски осели в них и освободили место для введения дополнительного анодного материала. Если брусок встал поперек корзины, то придется выгружать всю корзину и заполнять ее заново.

Ручное обслуживание мешков и корзин сокращает срок службы оборудования: мешки рвутся, корзины ломаются, повреждаются электрические контакты. Равномерное оседание, характерное для шаров, означает, что регулярное добавление анодного материала может производиться без остановки процесса электроосаждения.

Для поддержания постоянной анодной поверхности необходимо часто менять вырабатываемые плоские аноды. Во многих случаях не происходит и 50%-го их растворения. Использование шаровых анодов устраняет и эту проблему, т.к. шары растворяются до конца, что обеспечивает экономичность процесса.

Чтобы процесс гальванического осаждения меди в ванне протекал правильно, нужно, чтобы в ней постоянно находилось определенное количество анодов. Рассмотрим, как меняется количество анодного материала различной конфигурации при одной и той же эффективной анодной поверхности.

За эффективную анодную поверхность (186 дм²) принята, в данном случае, поверхность, обращенная к катоду (на практике — в процессе электроосаждения участвует также не менее 30% поверхности анода, обращенной к стенке ванны). Данная анодная поверхность используется в гальванических ваннах с окном завеса заготовок печатных плат размером 1×1 м.

Плоские аноды. Используется два ряда анодов по 16 шт. в каждом, т.е. 32 анода размером 0,508×0,762×7,62 дм. Эффективная анодная поверхность при этом составила 175 дм², общий вес анодов ~ 768 кг.

Брусочки. Используется два ряда корзин по 8 корзин в каждом (всего 16 корзин). Размер корзины 7,6×1,53×0,77 дм. Эффективная анодная поверхность при этом составила 180,6 дм², вес меди

в одной корзине — 50,5 кг. Общий вес анодов 808 кг.

Шаровые аноды. Используются такие же корзины, но более узкие (0,38 дм), вес меди в одной корзине составляет 26 кг, а в 16 — 456 кг. Эффективная анодная поверхность — 180,6 дм².

Как показывают расчеты, использование шаровых анодов позволяет значительно снизить количество анодного материала при той же эффективной анодной поверхности. Необходимо отметить, что расчеты не учитывают увеличения площади поверхности в корзинах за счет использования шаров. Для наращивания 25 мкм меди на 1 дм² поверхности печатной платы с двух сторон необходимо израсходовать 4,47 г медного анода.

В заключение следует подчеркнуть, что для стабильной работы электролита меднения и получения качественного медного покрытия очень важно следить за состоянием анодов. Чтобы снизить трудоемкость процесса и капитальные затраты и повысить при этом рентабельность производства, рекомендуется использовать титановые корзины с медными шариками вместо плоских анодов и брусков. Шаровые аноды уже широко используются на многих крупных предприятиях, вытесняя традиционные анодные материалы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочное руководство по гальванотехнике. Ч. 1./Перев. с нем. — М.: Металлургия, 1972.
2. Гальванотехника и обработка поверхности. № 4, 1993.
3. Медведев А. Технология производства печатных плат. — М.: Техносфера, 2005.
4. Ямпольский А., Ильин В. Краткий справочник гальванотехника. — Л.: Машиностроение, 1972.
5. Виноградов С. Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование./Под редакцией проф. В. Н. Кудрявцева/ Изд. 2-е, перераб. и доп. — М.: Глобус, 2005.
6. Ильин В. Химические и электрохимические процессы в производстве печатных плат. Вып. 2, прилож./Гальванотехника и обработка поверхности. — М., 1994.
7. Технологии в производстве электроники. Ч. II. Справочник по производству печатных плат/Под редакцией П. Семенова. — М.: Группа ИДТ, 2007.
8. Технологии в электронной промышленности. № 3, 2006.