



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015132405/02, 03.08.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.08.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.08.2015

(45) Опубликовано: 10.12.2016 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 8906710 A1, 27.07.1989. SU 427097
A1, 05.05.1974. SU 406968 A1, 21.09.1973. JP
62290878 A, 17.12.1987. RU 2447629 C2,
10.04.2012.

Адрес для переписки:

420202, РТ, г. Казань, а/я 43, ЗАО Авторское
агентство "Артпатент"

(72) Автор(ы):

Алкаев Андрей Викторович (RU),
Жмакин Евгений Олегович (RU),
Охват Юрий Юрьевич (RU),
Росинкин Сергей Игоревич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Закрытое акционерное общество "Связь
инжиниринг" (RU)

(54) СПОСОБ АКТИВАЦИИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии активирования поверхности диэлектриков перед химической и/или электрохимической металлизацией и может быть использовано для изготовления высокоплотных многослойных печатных плат с прямой металлизацией сквозных и глухих отверстий с финишными покрытиями для безсвинцовой технологии под высокие температуры пайки. Способ включает обезжиривание и декапирование заготовки, ее обработку в течение 5-6 минут в нагретом до 40-45°C растворе активации, содержащем

компоненты в следующем соотношении, мас. %: палладий двухлористый - 0,015-0,03, олово двухлористое двухводное - 3,5-4,5, натрий хлористый - 0,4-1, алюминий треххлористый - 0,01-0,03, ванилин - 0,2-0,4, вода - остальное. Изобретение обеспечивает оптимальный уровень адгезии поверхности диэлектриков при металлизации, сокращение длительности технологического цикла прямой металлизации и повышение надежности при уменьшении себестоимости получаемой продукции. 1 табл., 1 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C23C 18/30 (2006.01)
C23C 18/28 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2015132405/02, 03.08.2015**(24) Effective date for property rights:
03.08.2015

Priority:

(22) Date of filing: **03.08.2015**(45) Date of publication: **10.12.2016** Bull. № 34

Mail address:

**420202, RT, g. Kazan, a/ja 43, ZAO Avtorskoe
agentstvo "Artpatent"**

(72) Inventor(s):

**Alkaev Andrej Viktorovich (RU),
ZHmakin Evgenij Olegovich (RU),
Okhvat JUrij Jurevich (RU),
Rosinkin Sergej Igorevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Zakrytoe aktsionernoe obshchestvo "Svjaz
inzhiniring" (RU)**(54) **METHOD OF ACTIVATING DIELECTRIC MATERIALS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to activation of dielectric surface before chemical and/or electrochemical metal coating and can be used to make high-density multilayer printed circuit boards with direct metal coating of through and blind holes with finishing with coatings for lead-free technology at high temperature soldering. Method involves degreasing and pickling a workpiece, its treatment for 5-6 minutes in an activation solution heated to 40-45 °C, containing

components in following ratio, wt%: palladium dichloride - 0.015-0.03, tin dichloride dihydrate - 3.5-4.5, sodium chloride - 0.4-1, aluminium trichloride - 0.01-0.03, vanillin - 0.2-0.4, water - balance.

EFFECT: invention provides an optimum level of adhesion of surface of dielectric materials with metal coating, reduced duration of technological cycle of direct metal coating and higher reliability at reduced cost of obtained product.

1 cl, 1 tbl, 1 ex

Изобретение относится к технологии активирования поверхности диэлектриков перед химической и/или электрохимической металлизацией и может быть использовано для изготовления высокоплотных многослойных печатных плат с прямой металлизацией сквозных и глухих отверстий с финишными покрытиями для безсвинцовой технологии

5 под высокие температуры пайки.

Разрабатываемые высокоплотные многослойные печатные платы (МПП) предназначены для использования в сильноточных теплонагруженных электрических цепях. Одной из особенностей такого рода печатных плат является необходимость изготовления высокоплотных многослойных печатных плат с прямой металлизацией

10 сквозных и глухих отверстий с финишными покрытиями для безсвинцовой технологии под высокие температуры.

Для инициирования процесса металлизации покрываемая поверхность диэлектрика должна быть каталитически активной. Высокая каталитическая активность металлируемой поверхности обеспечивает осаждение компактных, прочных и

15 равномерных пленок металла.

В способе металлизации отверстий печатных плат (патент РФ на изобретение №1720467, дата приоритета 29.12.1989, МПК H05K 3/18, H05K 3/42) активирование диэлектрической подложки проводят в совмещенном растворе, содержащем хлористый палладий и хлористое олово, промывают, обрабатывают в растворе ускорителя,

20 содержащем неорганические кислоты или их соли, или едкий натр, промывают и проводят обработку плат в водном растворе восстановителя - гидразина, или его производных, или гидроксилamina, или его производных с последующим химическим меднением.

В способе металлизации отверстий многослойных печатных плат (патент РФ на изобретение №2447629, дата приоритета 16.06.2010 г., МПК H05K 3/42, H05K 3/46) активирование заготовки включает ее обезжиривание и декапирование, обработку в растворе химического серебра на основе калия железистосинеродистого и роданида калия, сенсбилизацию в растворе хлористого олова, активацию в растворе хлористого палладия, химическое меднение с последующим гальваническим меднением и

30 термодиффузионной обработкой в среде аргона.

Основным недостатком известных способов является введение стадии химического меднения, обуславливающего наличие дополнительного слоя между фольгой и гальванической медью. Кроме того, пузырьки водорода, выделяемого в процессе осаждения меди могут приводить к образованию раковин или делать осаждаемый слой

35 более тонким, что впоследствии будет влиять на гальваническое осаждение меди. Также недостатком технологии с применением химического меднения является необходимость использования и, соответственно, необходимость слива растворов, содержащих соли меди, комплексообразователи, а также формальдегид, относящийся к канцерогенам.

Суть метода прямой металлизации заключается в получении электропроводящего

40 слоя для дальнейшего осаждения меди гальваническим способом без создания тонкого промежуточного медного слоя. Прямая металлизация является альтернативой процессу химического меднения. Прямая металлизация лишена основного недостатка химического омеднения - наличия дополнительного слоя между фольгой и гальванической медью. Проводящий подслой, формируемый в процессе прямой металлизации, на

45 заключительной стадии процесса лежит только на диэлектрике. Еще одним преимуществом является возможность реализации процесса прямой металлизации на высокопроизводительных конвейерных установках.

Известен способ металлизации подложки (WO 8906710, дата приоритета 12.01.1988

г.), включающий следующие этапы:

1) погружение подложки в раствор активации, включающий а) хлорид олова, б) хлорид палладия, в) хлорид натрия в водном растворе, причем массовая концентрация хлорида олова в 25-100 раз больше массовой концентрации хлорида палладия, г) серную кислоту в объемной концентрации 0,05-5%,

2) промывку подложки,

3) погружение подложки в ванну для химического покрытия, содержащую металл для нанесения покрытия.

Раствор активации для химической металлизации содержит хлорид олова в концентрации около 5 г/л и хлорид палладия в концентрации около 0,1 г/л, коллоидно-диспергированных в водном растворе хлорида натрия в концентрации около 50-280 г/л, ванилин в концентрации около 0,015 г/л и серную кислоту в объемной концентрации 0,05-5%.

Техническая задача заявляемого изобретения заключается в повышении надежности межслойных соединений многослойных печатных плат, уменьшении себестоимости продукции.

Техническим результатом заявляемого изобретения является обеспечение оптимального уровня адгезии металлизации, сокращение длительности технологического цикла прямой металлизации, увеличение плотности размещения глухих отверстий, обеспечение стойкости к температуре пайки 260 градусов, повышение надежности печатных плат.

Технический результат достигается тем, что способ активации диэлектрика включает обезжиривание и декапирование заготовки, ее обработку в нагретом 40-45°C растворе на основе хлористого палладия, хлористого олова и хлористого натрия с добавлением ванилина в течение 5-6 минут при следующем соотношении компонентов, % мас.:

	Палладий двуххлористый	0,015-0,03
	Олово двуххлористое двуводное	3,5-4,5
	Натрий хлористый	0,4-1
	Алюминий треххлористый	0,01-0,03
30	Ванилин	0,2-0,4
	Вода	остальное

В результате обработки в растворе активации на поверхности диэлектрика создаются активационные центры в виде коллоидных частиц палладия, которые становятся основанием для последующего процесса создания проводимости. Хлористый натрий и ванилин выполняют роль стабилизаторов коллоидного раствора. Кроме того, ванилин выстраивает в цепочку молекулы палладия, ориентируя их вдоль поверхности, за счет чего уменьшается электрическое сопротивление и улучшается адгезия.

Введение треххлористого алюминия позволяет улучшить адгезию коллоидных частиц к диэлектрику и тем самым улучшить эксплуатационные свойства диэлектрика.

40 Осуществление способа

Раствор активации готовят при следующем соотношении компонентов, % масс.:

	Палладий двуххлористый	0,015-0,03
	Олово двуххлористое двуводное	3,5-4,5
	Натрий хлористый	0,4-1
45	Алюминий треххлористый	0,01-0,03
	Ванилин	0,2-0,4
	Вода	остальное

Для приготовления раствора активации готовят раствор хлористого натрия в воде

при нагревании до 60°C путем растворения 4-10 г хлористого натрия в 1 л воды, после чего раствор делят на 2 части.

Приготовление раствора 1: в 80% приготовленного раствора растворяют 2-4 г ванилина, 0,1-0,3 г треххлористого алюминия и 35-45 г двуххлористого олова двуводного при нагревании до 60-70°C.

Приготовление раствора 2: 0,15-0,3 г двуххлористого палладия растворяют в оставшихся 20% раствора хлористого натрия при нагревании 50-60°C.

Перед обработкой диэлектрика раствором активации заготовку подвергают обезжириванию и декапированию.

Поверхность диэлектрика на основе эпоксидных смол или фторопластов активируют в растворе активации, нагретом до 40-45°C.

После выдержки в указанном растворе в течение 5-6 минут поверхность диэлектрика подвергается металлизации методом электрохимического осаждения на вертикальной химико-гальванической линии.

Заявляемое техническое решение иллюстрируется следующим примером.

ПРИМЕР

Для приготовления раствора активации использованы следующие компоненты:

Палладий двуххлористый «ч»,

Олово двуххлористое двуводное - «хч»,

Натрий хлористый - «хч»,

Алюминий треххлористый - «хч»,

Ванилин - «натуральный».

Для приготовления раствора активации был приготовлен раствор хлористого натрия в воде при нагревании до 60°C путем растворения 5 г хлористого натрия в 1 л воды, после чего раствор разделили на 2 части.

Приготовление раствора 1: в 80% приготовленного раствора растворили 0,2 г ванилина, 0,1 г треххлористого алюминия и 40 г двуххлористого олова двуводного при нагревании до 60-70°C.

Приготовление раствора 2: 0,2 г двуххлористого палладия растворили в оставшихся 20% раствора хлористого натрия при нагревании 50-60°C.

Заготовку перед активацией подвергают обезжириванию и декапированию. Заготовку обработали в течение 4-5 минут при температуре 40-50°C следующим составом:

Серная кислота - 100 г/л,

Препарат ОС-20 Б (смесь полиэтиленгликолевых эфиров синтетических первичных высших жирных спиртов фракции С16-С18) - 5 г/л.

После промывки заготовки водой (40°C) в течение 2 минут заготовку декапируют в растворе, содержащем:

Соляная кислота - 10-20 г/л,

Хлористый натрий - 120 г/л.

Подготовленную заготовку выдержали в предварительно приготовленном растворе активации в течение 5-6 минут.

Активированную заготовку подвергли металлизации методом электрохимического осаждения на вертикальной химико-гальванической линии.

Результаты представлены в таблице 1.

45

Таблица 1

Параметры	Значения параметров
Длительность технологического цикла обработки отверстий в процессе прямой металлизации,	Не более 1,5 мин
Сокращение длительности технологического цикла прямой металлизации (сравнение с классическим процессом металлизации – химическое омеднение)	более 30%
Осаждение финишных покрытий под пайку	Обеспечение смачиваемости безсвинцовым припоем SAC при температуре 260°C
Толщина металлизации в отверстиях, мкм, не менее	25 мкм
Минимальный диаметр глухих отверстий (после металлизации)	75 мкм
Количество слоев,	8 шт
Плотность размещения глухих отверстий	3000 шт./дм ²
Стойкость к температуре пайки 260°C	2 мин
Сокращение расходов при эксплуатации процесса «прямая металлизация» по сравнению с классическим процессом металлизации – химическое омеднение	более 30%

Преимущества предлагаемой технологии:

1. увеличение производительности в связи с сокращением длительности технологического цикла прямой металлизации;
2. увеличение плотности размещения глухих отверстий и как следствие оптимизация масса-габаритных характеристик;
3. повышенные эксплуатационные характеристики: устойчивость к термическим воздействиям;
4. экологичность: обеспечение стойкости к температуре пайки 260 градусов позволяет исключить из работы свинец.

5. пониженное содержание палладия в растворе активации позволяет снизить себестоимость процесса.

Заявляемое изобретение соответствует критерию «новизна», т.к. из доступных источников информации не выявлены технические решения с такими же существенными признаками.

Заявляемое изобретение соответствует критерию «изобретательский уровень», так как является неочевидным для специалиста.

Заявляемое изобретение соответствует критерию «промышленная применимость», так как может быть получено из известных средств и известными методами.

Формула изобретения

Способ активации диэлектрика, включающий обезжиривание и декапирование заготовки, и ее обработку в растворе активации, содержащем двуххлористый палладий, двуххлористое олово и хлористый натрий с добавлением треххлористого алюминия и ванилина, при этом заготовку обрабатывают в нагретом до 40-45°C растворе активации в течение 5-6 минут при следующем соотношении компонентов, мас. %:

	палладий двуххлористый	0,015-0,03
	олово двуххлористое двуводное	3,5-4,5
	натрий хлористый	0,4-1
20	алюминий треххлористый	0,01-0,03
	ванилин	0,2-0,4
	вода	остальное