THALES UNIVERSITEIT TWENTE.

Bachelor opdracht

De invloed van additieven en stroomdichtheid op de koperdistributie bij het galvaniseren van through holes in printplaten

Auteur: Stefanie STEVENS Docent: Prof. Dr .Ir. Rob LAMMERTINK Supervisor: Ing. Joost WIGBOLD Supervisor: Dr. Ing. Rob LEGTENBERG

 $25~\mathrm{april}~2015$

Inhoudsopgave

1	Voo	rwoord	3
2	Sam	envatting	4
3	Lite	ratuur	5
	3.1	Inleiding	5
	3.2	Opdracht	6
	3.3	Opstelling	6
	3.4	Additieven	7
	3.5	Drie componenten systeem	9
	3.6	Diffusie	10
	3.7	Convectie	10
	3.8	Elektrochemisch potentiaal	11
	3.9	Chemische reacties	11
	3.10	Kristalstructuur	13
	3.11	Design of experiments	14
4	Pro	jectvoorstel	15
5	\mathbf{Exp}	erimentele methode	16
	5.1	Printplaten	16
		5.1.1 Ontwerp	16
		5.1.2 Ontwerp keuzes	16
		5.1.3 Productie	17
	5.2	Proefbad	18
	5.3	Meetmethoden	19
6	Ana	lyse	20
	6.1	Design of experiments	20

	6.2	Analyse spreiding	20
	6.3	Analyse strooiing	21
	6.4	Badeffectiviteit	22
7	Res	ultaten en discussie	23
	7.1	Design of Experiments	23
	7.2	Bad rendement	23
	7.3	Spreiding	23
	7.4	Microsecties	24
8	Cor	nclusie	29
9	Aar	bevelingen	30
	9.1	Bad rendement	30
	9.2	Stroom	30
	9.3	Anodes	30
	9.4	Nieuwe apparatuur	31
	9.5	Aanbeveling aan Thales	31
10) Syn	nbolen lijst	32
11	Bib	liografie	33
Bi	jlage	A Bord opbouw	36
Bi	jlage	B Routing	37
Bi	jlage	C Design of experiments	42
12	Nav	voord	43

1 Voorwoord

Thales Nederland is de Nederlandse tak van de internationale Thales groep. Het bedrijf heeft ongeveer 2,000 werknemers die werken op verschillende locaties in Nederland. Het hoofdkantoor is gevestigd in Hengelo. Thales Nederland is gespecialiseerd in het ontwerpen en produceren van professionele elektronica voor defensie en beveiligingstoepassingen zoals radar en communicatie systemen.

Dit onderzoek is uitgevoerd binnen de Group Competence Center Printed Circuit Boards (GCC-PCB). Deze afdeling is verantwoordelijk voor het ontwikkelen van printplaten voor o.a. radar systemen. Mijn onderzoek dient als bachelor opdracht voor de opleiding Scheikundige Technologie (Universiteit Twente).

Ik wil graag iedereen bedanken die het mogelijk heeft gemaakt om mijn opdracht uit te voeren. Daarnaast wil ik in het bijzonder graag Rob Lammertink en Joost Wigbold bedanken voor de inspiratie en begeleiding.

2 Samenvatting

Het galvaniseren van trough holes in printplaten met een hoge aspect ratio levert niet het gewenste eind resultaat op. In de meeste gaten treedt geen koper opgroei op en de overige hebben een te hoog dogbone effect. Deze studie onderzoekt of een wijziging van de concentratie van de additieven, de carrier, leveller en brightner, en een verandering van de stroomdichtheid, een reductie van het dogbone effect geven. 20 experimenten, waaronder 4 nulmetingen, worden uitgevoerd in een verkleind model van het originele galvaniserings bad. De optimale concentratie veranderingen van de additieven en stroomdichtheid worden bepaald met behulp van een Design of Experiments. De spreiding op de printplaat, de strooiing in de gaten en de badeffectiviteit wordt gemeten en geanalyseerd. Visuele inspectie van de gaten beloofd een veelbelovend resultaat. Slechts 3 van de 525 gaten heeft geen koper opgroei. Dit is een aanmerkelijke verbetering ten opzichte van de huidige resultaten bij Thales. Uit analyse van de meetresultaten blijkt dat in deze studie geen relatie te leggen is tussen de veranderingen van de additieven en de stroomdichtheid met de koper opgroei in de gaten. De verdere analyse van de nul metingen geven een te grote spreiding in koper dikte in de gaten om betrouwbaar te zijn. De conclusie is dat er een onverwachte variabele in de experimenten is die een grotere invloed op de resultaten heeft dan de invloed van de wijziging van de additieven. De mogelijke oorzaken voor de grote fluctuaties zijn onstabiele stroomvoorziening, onvoldoende convectie en een slechte kwaliteit van de koper. Deze oorzaken dienen in verder onderzoek nader te worden bekeken.

3 Literatuur

3.1 Inleiding

Een printplaat [1] (PCB) maakt het mogelijk elektronische componenten te verbinden door onder andere kopersporen. Ze kunnen worden geproduceerd als enkelzijdig, dubbelzijdig of meerlaagse printplaat. Bij meerlaagese printplaten worden de componenten door middel van plated through holes en vias verbonden met de verschillende lagen.

De ontwikkeling[1] van de technologie van het galvaniseren van de gaten heeft geleid tot een aanzienlijke vermindering van geleidingsverbindingen tussen verschillende lagen. Dit resulteert in een reductie van de benodigde ruimte en verhoogde dichtheid van electronische componenten op de printplaat. Galvaniseren is een elektrochemisch proces waarin een deel van de printplaat met een laagje koper wordt bedekt, ook wel pattern of panel plating proces(PPL). Voordat het PPL proces start worden de gaten voorbewerkt in het plating through holes proces(PTH). In het PTH proces wordt een dun laagje koper, 1µm - 2 µm dik, aangebracht zodat in het PPL proces een bindingslaag heeft.

Opgegroeide koper moet voldoen aan stricte eisen met betrekking tot buigzaamheid, treksterkte, metaalmoeheid, lage elektrische weerstand, lage porositeit en een sterke adhesie. De meeste van deze eigenschappen hangen af van de compositie van het bad en de procescondities. In de praktijk is het moeilijk om het koper te testen. De kwaliteit van de opgegroeide koper wordt meestal beoordeeld op zijn uiterlijk en door middel van microstructuur onderzoek. Een parameter die gerelateerd is aan de dikte van het koper is 'throwing power'. Dit is de ratio van de dikte van de koper halvewege het gat ten opzichte van de gemiddelde opgegroeide dikte op het oppervlak van de printplaat.

In het PPL proces is de aspect ratio, de dikte van een printplaat gedeeld door de diameter van het gat, van belang. De koperoplossing moet efficiënt door de gat kunnen stromen om een acceptabele koperopgroei te bereiken. Een gat diameter die erg klein is ten op zichte van de plaatdikte, een hoge aspect ratio, kan leiden tot een onevenredige koperopgroei.

3.2 Opdracht

"Wat is de invloed van additieven en stroomdichtheid op de koperdistributie bij het galvaniseren van through holes in printplaten?"

In het onderzoek zal de nadruk gelegd worden op de invloed van additieven op het galvaniseren. Momenteel verloopt het galvaniseren van through holes bij Thales naar wens voor holes met een aspect ratio van 1:7 of kleiner. De behoefte bestaat om ook holes met een aspect ratio tot 1:10 te galvaniseren. Dit verloopt nog niet naar wens omdat er onvoldoende kennis van de rol van de additieven is. Dit onderzoek spitst zich toe op de rol van de additieven op het galvaniseren van through holes met hogere aspect ratios. In dit onderzoek wordt alleen gekeken naar de rol van het PPL proces op het resultaat.

3.3 Opstelling

In dit elektrochemische proces wordt gebruik gemaakt van een oplosbare koper anode en functioneert de printplaat als de kathode. De printplaat wordt in een bad geplaatst. Het bad, de elektrolyt, bestaat uit een oplossing van zwavelzuur met daarin opgelost koper, chloride en organische additieven. Zwavelzuur is het oplosmiddel voor de koper ionen. De toegevoegde additieven zijn een brightener, een leveller een carrier.

Voor het analyseren van de resultaten en om met een minimaal aantal experimenten zo veel mogelijk informatie te verkrijgen wordt er gebruik gemaakt van een design of experiment(DOE)[20]. Een design of experiments is een statistische methode die wordt gebruikt om het aantal experimenten te minimaliseren maar wel voldoende informatie te verkrijgen.

3.4 Additieven

De belangrijkste eis [2] voor succes van gegalvaniseerde gaten is om gaten zonder defecten in de koper opgroei op te leveren. Defecten leiden tot een verhoging van de weerstand en verhoging van electronenmigratie en leiden tot uitval. Testen zonder toevoeging van additieven hebben aangetoond dat er dan veel defecten ontstaan. De defecten worden veroorzaakt door de stroomdistributie in het gat. De stroomdichtheid geconcentreerd zich dan aan de opening van het gat. De additieven [9] adsorberen aan het kathodeoppervlak daar waar de stroomdichtheid hoger is en beïnvloeden de snelheid van de koper opgroei en de kristalstructuur.

Additieven hebben een grote invloed op de vorm van de koper opgroei, zoals weer gegeven in figuur 1. Additieven veranderen het overpotentiaal aan de kathode om een goede laagdikte verdeling te verkrijgen. Aan de anode zorgen de additieven voor het beheersen van corrosie en het stabiliseren van de anode film.

In het bright acid koper process worden drie additieven[2] gebruikt: de brightener, de carrier en de leveller.



Figuur 1: Effecten van de additieven

Brigthener

Brightener

De brigthener [8] is een zwavelhoudend organisch molecuul zoals bijvoorbeeld bis- (sodiumsulfopropyl) disulfide (SPS), zoals weergegeven in figuur 2 (1). Het vormt een Thiolate complex aan de kathode samen met koper(1)ionen en chloride ionen. De brightener [8] verlaagt het overpotentiaal aan de kathode door te reageren met electronen zoals weergegeven in 1. Daarnaast versnelt de brightener de opgroei van koper en verbetert de fysische eigenschappen van het gedistribueerde koper. Het zorgt voor een goede kristalstructuur. Als er een te hoge concentratie[3, 10, 14] brightener wordt toegevoegd dan ontstaat het zogenaamde dogbone effect. De koper distributie neemt in het midden van het gat af. Dit effect ontstaat doordat de brightener accelererend werkt op de neerslag. Op de hoeken van de gaten is door turbulentie de difussielaag kleiner en het effect van de brigtener sterkter zichtbaar. Een ongewenst hoge activiteit kan worden afgeremd door toevoeging van carrier of leveller.

$$R - S - S - R(Brightener) + 2H^{+} + 2e \rightarrow 2R - SH$$
⁽¹⁾



Figuur 2: bis-(sodiumsulfopropyl) disulfide (SPS)

Carrier

De carrier [8] is een niet ionisch polymeer met hoge moleculaire massa; Een Polyether zoals bijvoorbeeld polyethylene glygol (PEG), gegeven in figuur 3 of polypropylene glycol (PPG)(1). Carrier hoopt zich op door een meesleep in de diffusiestroom, het is electrisch neurtraal maar chemisch nog actief. De carrier verhoogt het overpotentiaal aan de kathode, het stabiliseert de diffusie laag door een complex te vormen met koper(2)ionen en chlorideionen aan de kathode en verbetert de throwing power in de holes[2, 6, 7].



Figuur 3: Polyethylene glycol, PEG

Leveller

De leveller [8] is een geprotonneerd aromatische stikstof verbinding zoals bijvoorbeeld benzotriazole(BTA), weergegeven in figuur 4 of een polymeer. De leveller[2] verlaagt het overpotentiaal aan de kathode en verbetert de koperdistributie door te reageren met het geladen oppervlak van de kathode. De leveller reguleert de ionenstroom in de holes en zorgt voor een egale opgroei [11]. De leveller zorgt voor een afname van de oppervlakte ongelijkheid tijdens koper depositie doordat de leveller, een positief geladen molecuul, hecht op plekken met de hoogste negatieve lading. De afbraak van de gehechte leveller vindt plaats door inwerking van zuurstof. De le-



Figuur 4: benzotriazole,BTA

veller vetraagt de koperopgroei op de pieken. Een te hoge concentratie leveller leidt tot afvlakking van de hoeken[5]

Geadsorbeerde additieven[2, 8] beïnvloeden de kinetiek van de koperdepositie en de groei van moleculen door het veranderen van de concentratie op de groeiplekken aan het oppervlak. Leverllers en in mindere mate carriers onderdrukken het afzetten van koper. Bij een te hoge activiteit/concentratie van carier/leveller wordt dit gecorrigeerd door brightener toe te voegen.

3.5 Drie componenten systeem

Er bestaan twee mogelijke manieren om de additieven toe te voegen aan het bad [2, 8], een twee en een drie componenten systeem. Het twee componenten systeem bestaat uit een brightener en een vooraf gemixte vloeistof bestaande uit een leveller en een carrier. Een drie componenten systeem bestaat uit een twee componenten systeem met de toevoeging van een extra correctievloeistof in de vorm van een leveller. Het drie componenten systeem wordt gebruikt in dit onderzoek.

De dominantie van het drie componenten systeem is afhankelijk van de relatieve concentratie brightener en leveller. Ondanks het feit dat koper plating baden meerdere additieven bevatten kunnen ze wel beschreven worden door het differentieël remmingsmodel. Differentiële remming wordt in stand gehouden door de diffusie flux van de leveller in de holes als een gevolg van de levellerconsumptie tijdens het galvaniseren. Karakteristieken van een leveller gedomineerd systeem zijn ronde profielen en relatief veel onzuiverheden door de opname van de leveller in het opgegroeide koper. [4]

Daarnaast blijkt uit onderzoek dat leveller gedomineerde systemen[4, 11] een hogere concentratie koolstof, zuurstof, zwavel en chloride onzuiverheden in de koper opgroei achterlaten. Andere systemen die onderzocht zijn, geven geen duidelijke overeenkomst tussen het gedistribueerde koper en differentiële afzetting.

3.6 Diffusie

In het elektrochemische proces vormt zich rond de anode en kathode een diffusielaag [3, 13]. Deze laag ontstaat door concentratie verschillen in de vloeistoflaag rond de kathode en anode. De concentratie verschillende ontstaan door de beweging van de ionen in de vloeistof. Rond om de anode is een hogere concentratie koperionen aanwezig dan rond de kathode. De conditie van de diffusielaag is essentieel voor de kwaliteit van de depositie van koper. Een te dikke of te dunne diffusielaag leiden niet tot de gewenste depositie van koper. De stabiliteit van de diffusielaag wordt verhoogt door een correcte verhouding van de additieven. Carriers stabiliseren een diffusielaag aan de kathode door een complex te vormen met koper(II)- en chlorideionen [1, 2, 3, 4].

3.7 Convectie

Onder standaard plating condities[21, 22], zonder additieven, is de ohmse weerstand van de vloeistof de grootste limiterende factor op de koper distributie in de gaten. Uit onderzoek blijkt dat bij een hoge stroomdichtheid massa transport limiteringen pas een rol spelen. Aangezien het platen van gaten bij een lage stroomdichtheden plaats vind kan dit effect verwaarloost worden ten opzichte van de limitering van de ohmse weerstand. Echter op de hoeken van de gaten kan massa limitatie wel een rol spelen omdat de stroomdichtheid hier lokaal hoger kan zijn. Bij hoge aspect ratios kan de lokale stroomdichtheid in het midden van het gat zo klein worden dat er geen koper meer wordt afgezet.

Experimenten[15, 16] laten zien dat de potentiële afhankelijke adsorptie van chloride ionen op het koperoppervlak effect hebben op de elektrochemisch effect van de additieven op de kathode. Dit resulteert in een convectie afhankelijke adsorptie van de leveller en carrier en een asymmetrische koper opgroei in de holes.

Daarnaast[21] blijkt uit onderzoek dat er effectief meer koper opgegroeid kan worden bij een convectie die veroorzaakt word door beweging van het bord dan bij een geforceerde fluïdumstroming.

3.8 Elektrochemisch potentiaal

Potentiaal verschillen[2] spelen een rol op twee niveaus. De verschillen tussen kathode en anode diffusielaag (overpotentiaal) en de elektrische weerstand in het bad (geleidend vermogen). De oplosbaarheid van koperionen in de oplossing is sterk afhankelijk van de zwavelzuurconcentratie[5].

Op het moment dat er spanning wordt gezet op de elektroden ontstaat overpotentiaal [2, 3]. Dit is het potentiaalverschil tussen de twee halfreacties van de redox reactie. De hoogte van het overpotentiaal hangt af van de temperatuur, dikte van de diffusielaag, concentratie van het electrolyt en de spanning op de elektroden. Een hoog overpotentiaal aan de kathode zorgt voor een betere koperdepositie. De carrier [6, 7]verhoogt het overpotentiaal onafhankelijk van lokale stroomdichtheid en zorgt hierdoor voor een betere koperdistributie aan het oppervlak. De leveller verhoogt het overpotentiaal afhankelijk van de lokale stroomdichtheid en zorgt hierdoor voor een betere koperopgroei in de holes ten opzichte van het oppervlak. De brightener [8] reduceert het overpotentiaal aan de kathode.

3.9 Chemische reacties

In een kopersulfaatbad met een drie componenten systeem zijn er vijf soorten reacties[2, 8]:

- Koper comproportionatie reacties
- Redox reacties met brightener
- Oppervlakte adsorptie reacties
- Uitwisseling reacties
- Complex reacties

Koper heeft in ionaire vorm twee oxidatietoestanden, koper(I) en koper(II), Koper reageert in een evenwichtsreactie van koper naar koper(I) naar koper(II)(2,3). Deze reactie heet een comproportionatie reactie, wanneer het evenwicht aan de rechterkant ligt en een disproportionatie reactie als het evenwicht van de reactie aan de linkerkant ligt.

$$Cu \rightleftharpoons Cu^+ + e^-$$
 (2)

$$Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + e^- \tag{3}$$

Ongecomplexeerde of vrije koper(I) ionen zijn instabiel en reageren gemakkelijk met de opgeloste zuurstof in het bad. Hierdoor wordt in het bad maar een kleine hoeveelheid koper(I)ionen aangetroffen. Wanneer de koper aan het bad wordt toegevoegd, in de vorm van de anode, worden koper(I)ionen gevormd in het electrolyt. Doordat de koper(I)ionen reageren met de aanwezige zuurstof vindt de evenwichtsreactie(2,3) nauwelijks plaats. Dit beperkende effect wordt opgeheven door toevoeging van chloride aan het bad. Chloride vormt een stabiel complex met koper(I)ionen. Bij te veel chloride wordt er een ongewenste onoplosbare koperchloride laag afgezet op de anode.

Redoxreacties ontstaan door toevoeging van de brightener. De brightener reageert als oxidant en koper(I)ionen als reductant (4). Afhankelijk van de concentratie brightenercomplex en koper(I)ionen ontstaan ook de neven redox reacties 5 en 6.

$$2 \operatorname{Cu}^+ + \operatorname{brigthener} + 2 \operatorname{H}^+ \rightleftharpoons 2 \operatorname{Cu}^{2+} + 2 \operatorname{brigthener} - \operatorname{monomeer}$$
(4)

$$4 \operatorname{Cu}^{+} + \operatorname{brigthener} \rightleftharpoons 2 \operatorname{Cu}^{2+} + 2 \operatorname{Cu}(I)(\operatorname{thiolaat})$$
(5)

$$2 \operatorname{Cu}^{2+} + 4 \operatorname{brigthener} - \operatorname{monomeer} \rightleftharpoons 2 \operatorname{Cu}(I)(\operatorname{thiolaat}) + \operatorname{brigthener} + 4 \operatorname{H}^+$$
 (6)

De adsorptiereactie(7) is het gevolg van de combinatie van reactie 2, 3 en 5 en geeft het contact tussen de brightener en het koper aan. Deze reactie(7) is equivalent aan de reactie van de brightener adsorptie aan het koperoppervlak. Aangezien de reactie afhankelijk is van reactie 2, 3 en 5 kan de reactie zeer langzaam verlopen. De adsorptie reactie van de carrier wordt gereguleerd door de koperchloridelaag aan het oppervlak [7, 2, 17].

$$2 \operatorname{Cu} + \operatorname{brigthener} \rightleftharpoons 2 \operatorname{Cu}(I)(\operatorname{thiolaat})$$
 (7)

Ondanks dat geadsorbeerde moleculen gevormd zijn aan het koper oppervlak kunnen ze nog steeds reageren met de bulk oplossing waarin liganden worden uitgewisseld (8,9). Dit zijn de uitwisselingsreacties. Wanneer de lokale oppervlakte concentratie van chloride ionen, brightener of brigthenercomplex verandert door uitputting of accumulatie in een gat kunnen uitwisselingsreacties de oppervlaktedekking van de geadsorbeerde moleculen veranderen. Ook het chemische evenwicht kan verschuiven door uitputting van de reagenten aan het oppervlak. Een voorbeeld hiervan is de uitputting van chloride dat ontbinding van het geadsorbeerde koperchloride veroorzaakt.

$$CuCl + brigthener - monomeer \rightleftharpoons 2 Cu(I)(thiolaat) + Cl^{-} + H^{+}$$
 (8)

$$HO((CH_2)xOCuCl)n((CH_2)xO)y-nH + nbrightener-monomeer \rightleftharpoons HO((CH_2)xO)yH + nCL^- + n2Cu(I)(thiolaat)$$
(9)

Hogere concentratie complex reacties kunnen zorgen voor de onoplosbaarheid van geadsorbeerde moleculen zoals weergegeven in de reacties 10 tot en met 17.

$$Cu^{+} + Cl^{-} \rightleftharpoons CuCl \tag{10}$$

$$\operatorname{CuCl} + \operatorname{Cl}^{-} \rightleftharpoons \operatorname{CuCl}_{2}^{-}$$
 (11)

$$CuCl + brigthener - monomeer \rightleftharpoons CuCl(thiolaat)^{-} + H^{+}$$
 (12)

$$Cu^+ + brigthener \rightleftharpoons Cu(I)(brigthener) + H^+$$
 (13)

$$Cu(I)$$
thiolaat + brightener-monomeer $\rightleftharpoons Cu(I)$ thiolaat₂⁻ + H⁺ (14)

$$Cu(I)$$
thiolaat + $Cl^- \rightleftharpoons Cu(thiolaat)Cl^-$ (15)

$$4Cu(I)thiolaat + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu[Cu(I)(thiolaat)]_4^{2+}$$
(16)

$$Cu(I)$$
thiolaat + $Cu^+ \rightleftharpoons Cu(I)$ (thiolate) $Cu(I) + H^+$ (17)

3.10 Kristalstructuur

Metaalatomen kristalliseren in een standaard kristalstructuur. [2, 18]. Zoals de meeste metaalatomen kristalliseert ook koper in een kubisch vlak gecentreerde kristalstructuur (FCC, face centered crystal). De kristalstructuur van het atoomrooster is belangrijk voor de eigenschappen van ieder metaal. Eigenschappen die hierdoor worden beïnvloed, zijn onder andere: hardheid, etskenmerken, het geleidend vermogen van warmte en elektriciteit.

De conditie van de opgegroeide koper

Elk kristal[2, 18, 19] groeit vanuit zijn eigen kiem met een eigen oriëntatie. Deze groeistructuur zorgt ervoor dat niet alle kiestallen kunnen verenigen in 1 atoomrooster. Dit resulteert in korrelgrenzen, bestaande missende koperatomen, vacatures, tussen kristallen. Korrelgrenzen verminderen het aantal metaalverbinding tussen kristallen. Een verminderd aantal metaalverbindingen zorgt voor een lager geleidend vermogen van elektriciteit en warmte. Grote, lange koperkristallen hebben meer vacatures dan kleine en ronde kristallen waardoor de atomaire bindingen tussen de koperkristallen zwakker is.

Dislocatie van atomen in het atoomrooster in de vorm van slipping planes verhogen de treksterkte. Daarnaast wordt de rekbaarheid en buigzaamheid van het afgezette koper beïnvloed door tweeling verbindingen.

Invloed van additieven

Nucleatie^[2, 18] en de groei van koperkristallen wordt beïnvloed door de toevoeging van additieven en/of de verandering van de stroomdichtheid. De leveller verlaagt het aantal vacatures en korrelgrenzen in de koperopgroei. Bij de juiste concentratie van de leveller zal de treksterkte van het koper hoger zijn. De vorming van het aantal tweelingen in de kristalstructuur is afhankelijk van de concetratie brightener. Een tweeling is de rang-



Figuur 5: Polykristaline structuur

schikking van de atomen aan weerzijden van een korrelgrens precies gespiegeld zijn. Door een juiste verhouding van de brightener en de leveller wordt de beste kristalstructuur van koper gevonden. De beste kristalstructuur is een polykristaline structuur, zoals in figuur 5. Voor de buigzaamheid van de stuctuur is het bevordelijk om tweelingen in de kristalstructuur te hebben.

3.11 Design of experiments

Een design of experiments(DOE)[22, 23] is een statistische ontwerp methode die wordt gebruikt om met een zo min mogelijk aantal experimenten een coclusie trekken die onderbouwd kan worden. Gebaseerd op de aard van het experiment kan er gekozen worden tussen verschillende soorten designs. In een design of experiments wordt gebruik gemaakt van input en output variabelen. De input variabelen zijn de parameters die je wilt variëren tijdens de experimenten. De output variabelen zijn de responsies die geanalyseerd moeten worden. Een van de mogelijke designs is een response surface, die zoals de naam al aangeeft, gebruik maakt van de statische respone surface methode. Als er wordt verwacht dat de uitkomsten niet lineair zijn en in de experimenten de output variabelen geoptimaliseerd moeten worden, wordt gebruik gemaakt van een respons surface design.

4 Projectvoorstel

Het galvaniseren van gaten, met een aspect ratio tussen 1:7 en 1:10, in printplaten levert niet de gewenste koperlaag. In dit project wordt gezocht naar een verbetering van de opgroei van de koperlaag in de gaten door de verhouding van de leveller, brightener en carrier te veranderen.

Er wordt een proefopstelling gebruikt waarin het PPL proces wordt gesimuleerd met een kleiner bad. De proefopstelling heeft geen identieke convectie mogelijkheden maar aangenomen wordt dat de proefopstelling representatief is. Verschillende stroomdichtheden en verhoudingen van de additieven zullen op hun resultaat getest worden. Hieruit zal een conclusie getrokken worden met behulp van een design of experiments.

De verwachting is dat een hogere concentratie leveller en een licht hogere concentratie van de brigthener en carrier een reductie van het dogbone effect zal geven. Van een hogere stroomdichtheid wordt een meer koper opgroei verwacht.

5 Experimentele methode

5.1 Printplaten

Het fabriceren van een printplaat bestaat uit een ontwerp en productiefase. Het bad waar onderzoek naar gedaan wordt, is onderdeel van de panel plating lijn (PPL). In dit bad wordt galvanisch koper opgegroeid. Hieronder wordt de ontwerp- en productiefases beschreven die worden doorlopen om geschikte printplaten te ontwikkelen voor dit onderzoek.

5.1.1 Ontwerp

Het ontwerpproces begint met het bepalen van de gewenste funcionaliteit en het maken van een schets van de printplaat. Vervolgens wordt de printplaat gemodeleerd met het programma Genesis dat functionaliteit biedt voor computer-aided manufacturing(CAM). Dit pakket genereert productie data voor printplaten. De bordopbouw wordt gemaakt in Excel (Bijlage A). Met de informatie van deze documenten wordt een 'routing' opgesteld (Bijlage B). De 'routing' geeft werknemers in de productie de benodigde informatie.

5.1.2 Ontwerp keuzes

In het onderzoek wordt onderzocht wat de invloed van de additieven bij hoge aspect ratio's is. Er wordt gebruik gemaakt van een bord van 3 mm dik en 4 verschillende diameters: 0.2 mm, 0.3 mm, 0.4 mm, 0.5mm, respectievelijk met de aspect ratio's: 1:15, 1:10, 1:7.5, 1:6.

De gaten liggen niet in een standaard rooster om onderlinge beïnvloeding te voorkomen. Daarom begint elke rij met een verschillende gatdiameter, zoals weergegeven in figuur 6.



Figuur 6: Opbouw rooster

Op 19 locaties in het bord worden roos-

ters met gaten geplaatst (figuur 7). De locaties in de hoekpunten liggen drie centimeter van de rand om de invloed van de randeffecten te voorkomen. Op vijf locaties, de vier hoekpunten en het midden, worden microsecties gemaakt om de invloed van de locatie van de gaten te analyseren.



Figuur 7: Opbouw Bord

5.1.3 Productie

Als het ontwerp van de plaat is afgerond dan kan de productie starten. De 'routing' voor deze printplaat bestaat uit de stappen: referenties frezen, aanetsen, lamineren, belichten, ontwikkelen - etsen - strippen (DES) lijn, alphaprep, persen, het boren van de gaten en wordt er door middel van de plating though holes (PTH) lijn een kiem laag koper opgegroeid. Na deze stappen is de plaat gereed om experimenten mee uit te voeren en wordt er galvanisch koper opgegroeid in het proefbad. Daarna worden ze gefreesd en worden microsecties gemaakt. Meer informatie over de 'routing' is te vinden in (Bijlage B).

5.2 Proefbad

De experimenten worden uitgevoerd in een proefbad met een volume van 70 liter(32cm * 60cm * 36cm). Het is niet mogelijk om experimenten uit te voeren in het standaard bad van 1800 liter, in de PPL omdat hiervoor de productie onderbroken moet worden en het verversen van het bad verspilling van chemicaliën betekent.

De schematische weergave van de proefopstelling is weergegeven in figuur 8. In het bad zitten twee verwarmingselementen(Tenmo, Eclig Nüga). In de proefopstelling is het niet mogelijk om door de kathode naar de anode te beweging, in



Figuur 8: Schematische weergave van het proefbad

het standaard bad zorgt deze beweging voor convectie. Om toch stroming te creeëren wordt er gebruik gemaakt van luchtconvectie en een trilling van de bevestingsstang van de plaat. In de proefopstelling wordt gebruik gemaakt van koperplaat anode(10cm * 0,9cm * 35cm) en in het standaard bad wordt gebruik gemaakt van koper ballen als anode.

Een aantal chemische componenten in het bad zijn constant en de verhouding van de additieven in het bad zullen variëren. Hieronder zijn alle componenten weergegeven, bij de chemicalën waar geen richtwaarde is gegeven zal de concentratie worden gevarieerd. De concentraties van de additieven zijn weergegeven in B.

Stofnaam	Richtwaarde	Ondergrens	Bovengrens	Eenheid
Cupracid koperbad concentraat	75.0	70.0	95.0	g/L
Zwavelzuur 96%	240.0	230	240	g/L
Natriumchloride	83.0	58.0	140	$\mathrm{mg/L}$
Cupracid Starter	1.5	1.0	2.0	$\mathrm{ml/L}$
Cupracid TP Leveller	—	15.0	20.0	$\mathrm{mL/L}$
Cupracid Brightener	_	0.5	2.0	$\mathrm{mL/L}$
Cupracid Carrier	—	5.0	10.0	$\mathrm{mL/L}$
Demi-water	Rest	—	_	—

5.3 Meetmethoden

De bad concentratie's van de de additieven wordt geanalyseerd en er worden drie variabelen gemeten betreffende de koperdepositie.

De analyse van de additieven wordt gedaan met de Plating Bath Analyser(Ql-5EX) van Quialilab. De concentratie zwavelzuur, chloride en koper worden geanalyseerd met een Metter Toledo T50.

De drie variabelen die gemeten worden zijn: de koperdikte op de printplaat, de totale koperopgroei en de koperdikte in de gaten. De koperdikte op de printplaat wordt voor en na het experiment gemeten met een wervelstroom meter (Oxford Instruments 700 series). De koperopgroei wordt gemeten door het gewicht voor en na het experiment te bepalen. Voor het meten van de koperdikte in de gaten worden microsectie's gemaakt. Met een microscoop (Zeiss Scope A1, AX10), met het computer programma Pixel-fox, wordt een analyse van de microsectie gemaakt.

6 Analyse

Om een goede analyse te kunnen maken van de meetresultaten wordt gebruik gemaakt van een Design of experiments(DOE).

6.1 Design of experiments

Het programma MiniTab 17 wordt gebruikt voor het Design of Experiments(DOE). Het design van de proeven is weergegeven in Apendix C. De input variabelen zijn: de hoeveelheid Leveller, brightener, carrier en de stroomdichtheid. Voor elk van de verschillende diameters wordt een nieuw design geanalyseerd. De output variabelen zijn de spreiding, de strooiing(uit de microsecties) en het bad rendement.

In het design moeten de minimale en maximale concentraties van de additieven worden gekozen. Voor de minimale waarde is gekozen voor de ondergrens en voor de maximale waarde voor de boven grens. Dit betekend dat de samenstelling van de het bad voor de centerpoint experimenten gelijk is aan het standaard bad.

Een response surface design is gekozen. Daarnaast zijn er 4 centerpoints toegevoegd om te analyseren of er lineaire effecten zijn. In totaal levert dit design 20 experimenten. Om te voorkomen dat na elk experiment een nieuw bad moet worden aangemaakt zijn er blokken toegevoegd in het design. Dit laatste resulteert er in dat er 4 nieuwe baden aangemaakt moeten worden.

In de analyse wordt er gebruikt gemaakt van een significant level van 5%. Dit betekent dat als de p-value boven de 0,05 ligt de waarden niet significant zijn. Niet significante p-value's betekent dat de data inconsistent is met de aanname dat de nulhypothese waar is. De nulhypothese geeft aan dat er geen relatie bestaat tussen de input en output variabelen.

6.2 Analyse spreiding

De koperdikte aan het oppervlak van de printplaat (de spreiding) wordt gemeten per locatie (x,y). Deze locaties zijn bij elke printplaat aan de boven en onderzijde het zelfde. Deze 19 locatie's zijn boven elk rooster van gaten in de printplaat. Hiervan wordt van elke zijde de standaarddeviatie, afwijking van het gemiddelde, bepaald om te analyseren wat de spreiding is.

6.3 Analyse strooiing

Om te analyseren wat de koperdepositie in de gaten is, worden er microsecties gemaakt. Aangezien de gaten niet allemaal op precies dezelfde doorsnee kunnen worden geschuurd wordt de diameter gemeten en de dikte van de koperopgroei. Hiermee wordt berekend wat de exacte koperdikte in het midden van het gat is. Dit wordt uitgelegd in figuur 9. Het verschil in hoogte, H, wordt berekend met vergelijking 18. Hierna wordt de schuine helling, r1, berekend aan de hand van vergelijking 19. De dikte van het koper in het midden van het gat, D, kan berekend worden door de straal van het gat, R, minus de schuine helling, r1. Dit te samen geeft de vergelijking voor de dikte voor de koper in het midden van het gat, D, in vergelijking 20.



Figuur 9: Berekening koperopgroei in het gat

$$H = \sqrt{\left(R^2 - r_m^2\right)} \tag{18}$$

$$r_1 = \sqrt{(r_m - d_m)^2 + H^2} \tag{19}$$

$$D = R - \sqrt{(r_m - d_m)^2 + (R^2 - r_m^2)}$$
(20)

De koperdikte wordt op drie locaties in het gat gemeten om de effecten goed te kunnen analyseren. De locaties aan de onder- en bovenkant van de het gat, L1 en L3, en in het midden van het gat L2 zoals weergegeven in figuur 10. Met formule 21 wordt de verhouding berekend. De uitkomsten worden ingevoerd in het Design of Experiments.



$$Strooing = \frac{L2}{\frac{L1+L3}{2}} \tag{21}$$

Figuur 10: Meetpunten in het gat

6.4 Badeffectiviteit

De badeffectiviteit wordt gemeten door middel van de totale koperopgroei op het bord. Door het gewicht voor en na het experiment te meten is het totale gewicht van de opgegroeide koper bekend. Met de stroomdichtheid, tijd, oppervlakte en gewicht van het galvanisch opgegroeide koper wordt de badeffectiviteit berekend.

Als eerst wordt de theoretisch verwachte koperopgroei berekend om vervolgens de badeffectiviteit te berekenen met het experimentele gewicht. Als eerste wordt het aantal Ampère per dm^2 vermenigvuldigd met het totale oppervlak van de printplaat, zodat het aantal Ampère bekend word. Vervolgens wordt het aantal Coulomb berekend door het aantal Ampère te vermenigvuldigen met het aantal seconden. De lading van 1 electron is gelijk aan $1.602 * 10^{-19}$ Coulomb. Een mol aan electronen is dan gelijk aan 96485.34 Coulomb, dit is gelijk aan 1 Faraday. In het geval van $CuSO_4$ wordt er een halve mol koper opgegroeid als er 1 Faraday door het systeem gaat. Een halve mol koper is gelijk aan 31,77 gram. Door het berekend aantal Faraday te vermenidgvuldigen met 31,77 wordt de theoretisch verwachte koperopgroei bepaald.

Het badrendement is de berekening van de gewogen experimentele koperopgroei te delen door de theoretisch berekende koperopgroei.

7 Resultaten en discussie

7.1 Design of Experiments

De nulhypothese voor het Design of Experiments is dat er geen relatie bestaat tussen de veranderingen van additieven en stroomdichtheid enerzijds en de strooiing, spreiding en het bad rendement anderzijds. De resultaten van de experimenten zijn ingevoerd in het design. De p-waarden van alle experimenten liggen aanmerkelijk boven het significantie level van 5%. De conclusie die hier uit volgt is dat de nulhypothese waar is en dat er geen relatie bestaat tussen de verandering van de additieven en de stroomdichtheid op de strooiing, spreiding en het bad rendement. Ondanks dat er veel verschillende aanpassingen/ modellen op de uitkomsten zijn geprobeerd en dat er dan geen éénduidige conclusie getrokken mag worden omdat er teveel interacties van de verschillende input variabelen is.

Deze conclusie voldoet niet aan de verwachting die de uitkomst is van andere wetenschappelijke experimenten. Deze experimenten hebben aangetoond dat er wel degelijk een invloed van de additieven en de stroomdichtheid bestaat. De tegenstelling in conclusies vraagt om nader onderzoek.

7.2 Bad rendement

Het bad rendement, de hoeveelheid opgegroeid koper ten opzichte van de theoretische verwachte koper opgroei, is gemiddeld van alle baden 96,4%. De conclusie uit het design of experiments dat een verandering van additieven en stroomdichtheid geen relatie hebben met het bad rendement wordt ondersteund door het feit dat er kleine verschillen in het bad rendement te zien zijn.

De gevonden hoge waarden voor het bad rendement geven aan dat de koperopgroei niet negatief benvloed wordt door het bad rendement. Mogelijk geeft het hoge bad rendement ten opzichte van het standaard bad een verklaring voor het wel kunnen galvaniseren van de gaten met hoge aspect ratios in het proefbad. In het standaard bad wordt gebruik gemaakt van andere anodes dan in het proefbad. Het totale koperoppervlak van de anodes in het standaard bad is relatief lager dan in het proefbad, wat een verklaring kan zijn voor de verschillende bad rendementen.

7.3 Spreiding

De opbouw aan het oppervlak van de platen heeft een parabolisch effect, een verhoging aan de randen en afloop naar het middelpunt van de plaat. Meetgegevens tonen dit aan. Dit parabolisch effect was ook verwacht en wordt veroorzaakt doordat koperionen de weg van de minste weerstand zoeken in een elektrisch veld. De conclusie uit het design of experiments dat de nulhypothese waar is, wordt hiermee ondersteund.

Er is een verband tussen het bad rendement en de koperopgroei aan het oppervlak van de plaat. De gemiddelde koperopgroei per procent bad rendement per plaat liggen heel dicht bij elkaar. Er is een kleine afwijking tussen de boven- en de onderkant van de plaat. Uitgerekend met de kleinste kwadraten fit heeft de bovenkant een opgroei van 0,24 µm per procent bad rendement (helling: $7 * 10^{-5}$; $R^2 = 0,0009$. De onderkant heeft dezelfde opgroei per procent bad rendement echter is er een afwijking de helling, 7 * 10 - 4 met een R^2 van 0,07. Uit de cijfers kan geconcludeerd worden dat, in dit onderzoek, een procent meer rendement 0,24 µm gemiddeld extra koper opgroeit aan het oppervlak van de plaat. De verandering van additieven heeft aan het oppervlak dus geen invloed.

Uit de meetresultaten blijkt dat er kleine discrepantie tussen koperopgroei aan de boven- en onderkant van de plaat te zijn. De laatste twee platen laten een identieke kopergroei aan de boven- en onderkant van de plaat zien. Dit laat zich verklaren doordat voor de laatste twee proeven andere krokodilklemmen, die een betere stroomgeleiding hebben gegeven, zijn gebruikt. Om het experiment zo goed mogelijk te kunnen uitvoeren is het dus van belang om goede stroomgeleiding te hebben.



Figuur 11: Procent koperopgroei per procent bad rendement uitgezet tegen plaatnummer

7.4 Microsecties

De visuele beoordeling van de microsecties toont aan dat maar 3 van de 525 (0,6%) gaten geen koperopgroei heeft. Dit is een veel belovend resultaat zeker voor de gaten met hoge aspect ratios. Tot op heden was dit nog niet goed gelukt bij Thales. De gaten in de microsecties vertonen visueel geen sterk dogbone effect. De koper opgroei

in de gaten lijkt allemaal vergelijkbaar.



Figuur 12: Voorbeeld microsectie onderkant van een gat

De diameter en de dikte van het opgegroeide koper is aan de boven, midden en onderkant van alle gaten gemeten, zoals weergegeven in figuur 12. Deze metingen worden gecorrigeerd met formule 20, naar de juiste gat diameter. De ratios worden berekend en van alle borden per gat diameter geplot. Een voorbeeld is weergegeven in figuur 13. De gemiddelde ratio voor de diameter 0,4 mm is 0,75. Dit is een redelijk resultaat, er treedt een licht dogbone effect op. De andere diameters geven een vergelijkbare grafieken. Binnen de nulmetingen, alle condities zijn identiek gehouden, is een spreiding van de gemiddelde ratios te zien. Deze spreiding had niet mogen optreden. Bij de andere experimenten blijkt ook een spreiding van de gemiddelde ratios zichtbaar. Deze spreiding kan niet verklaard worden met de verandering van additieven of stroomsterkte.



Figuur 13: De gemiddelde ratio uitgezet tegen bordnummer

Inzoomend op de ratio per gat, zie figuren 14 en 15, zien we dat de ratios een steeds grotere spreiding vertonen. Ook in de nulmeting is dit zichtbaar. Daarnaast zijn er geen trends te zien in de geplotte resultaten. Dit geldt voor alle locaties en diameters.



Figuur 14: De ratio voor een coupon links boven uit de plaat met een diameter van 0,4 mm uitgezet tegen bordnummer

Om uit te sluiten dat de verschillen worden veroorzaakt door de berekening van de ratio zijn de meetresultaten van de koperdikte van het midden van het gat van het middelste coupons van de microsecties van de nulmetingen uitgezet in een grafiek, figuur 16. Er zijn vier nulmetingen uitgevoerd onder dezelfde condities. Hiervan wordt verwacht dat de resultaten op de gegeven locatie zeer dicht bij elkaar liggen. De resultaten van de holes met diameter van 0,2 mm liggen het dichtst bij elkaar. Echter zit tussen de onderste en de bovenste waarde een verschil van 3,2 µm koper (24%). De resultaten



Figuur 15: Bordnummer uitgezet tegen de ratio voor een coupon rechts boven uit de plaat met een diameter van 0,4 mm



Figuur 16: De koperdikte van de gaten van het middelste gatn van middelste coupon uitgezet tegen de diameter van het gat

van de holes met grotere diameters geven nog grotere verschillen. Omdat de spreiding van de nulmetingen te groot is kan de conclusie van het design of experiments, geen afhankelijkheid van additieven en stroomsterkte niet worden ondersteund. Dit wordt ook onderbouwd door andere wetenschappelijke experimenten[2, 8].

Uit het voorgaande kan geconcludeerd worden dat er een onverwachte variabele in de experimenten is geweest die een grotere invloed op de resultaten heeft gehad dan de invloed van de wijziging van de additieven.

Drie mogelijk oorzaken waarom het bad niet stabiel was zijn stroomvoorziening, convectie en de kwaliteit van de koper anodes.

Als de stroomvoorziening niet identiek is geweest bij alle experimenten dan zal dat tot verschillende resultaten leiden. Dit kan veroorzaakt worden doordat de aansluiting van de kathode en anodes niet optimaal is geweest. De aansluiting van de kathode met twee krokodilklemmen aan de bovenkant van de plaat aan de vibrerende stang kan een wisselende stroom tot gevolg hebben gehad. In het standaard bad worden de platen rondom op meerdere locaties bevestigd. De waarneming dat de laatste twee proeven met andere krokodilklemmen al een beter resultaat gaven, wijst in deze richting maar geeft geen uitkomst omdat ook daar verschillen zichtbaar zijn in de koperdikte van de gaten. Wel geeft het aan dat stroomvoorziening een belangrijke rol speelt in het proces en dat het mogelijk een grotere rol speelt dan tot nu toe aangenomen werd.

In zowel het proefbad als het standaard bad wordt gebruik gemaakt van convectie door lucht toevoer. Uit andere wetenschappelijke experimenten[21] blijkt dat lucht toevoer een negatief effect kan hebben op het galvaniseringsproces. Mogelijk heeft dit een rol gespeeld in de stabiliteit van het bad.

Als de kwaliteit van de koperanodes niet continu is geweest dan geeft dit een verklaring voor de wisselende resultaten. De kwaliteit van de koperanodes wordt niet getest nadat het van de leverancier is betrokken.

8 Conclusie

De onderzoeksvraag van de experimenten is: Wat is de invloed van veranderingen in de verhouding van additieven en de stroomdichtheid op de koperdistributie van trough holes met hoge aspect ratio in printplaten. De verwachting uit het literatuur onderzoek is dat de additieven een grote rol kunnen spelen bij de koperopbouw in gaten.

De visuele beoordeling van de micro secties van de gaten geeft een veelbelovend resultaat, in maar 3 van de 525 gaten is geen koper opgegroeid. Uit metingen blijkt dat er een grote spreiding is tussen de koper dikte in de verschillende gaten. In de nulmetingen blijkt ook te veel spreiding in de koper dikte in de gaten te zijn om dit als betrouwbaar uitgangspunt te kunnen gebruiken. Dit leidt tot de conclusie dat er tijdens de experimenten een onverwachte, niet gemeten, variabele een grotere invloed heeft gehad dan de wijziging van additieven en stroomdichtheid. Hierdoor kan dit onderzoek helaas geen uitsluitsel geven over de relatie tussen de concentratie van de additieven, stroomdichtheid en de koper opgroei in de gaten.

Drie mogelijke oorzaken waardoor de (nul)metingen niet stabiel zijn: wisselingen in stroomvoorziening, slechte convectie of koper anodes met een niet continue kwaliteit van de koper. Eerst dient verder onderzoek er toe te leiden dat de stabiliteit van de experimenten beter wordt en de nul metingen gelijke uitkomsten geven voordat de rol van additieven verder kan worden onderzocht.

Het hoge bad rendement is een mogelijke verklaring voor het hoge percentage koper gevulde gaten met hoge aspect ratio's, beter dan resultaten momenteel bij Thales, bij deze experimenten. In deze experimenten geeft één procent meer badrendement $0,24 \ \mu m$ meer koperopbouw aan de oppervlakte van de plaat. In het proefbad is de oppervlakte van de koper anodes relatief hoger dan in het standaard bad van Thales. De spreiding van het koper aan het oppervlak laat zoals verwacht een parabolisch effect zien. Zowel voor de badrendementen als de spreiding van koper is net als voor de koper opbouw in de gaten geen relatie aan te tonen met de veranderingen van additieven en van de stroomsterkte. Naast eerdere aangegeven mogelijke oorzaken voor het niet vinden van verbanden moet ook verder worden onderzocht of de variatie van de additieven niet te klein is geweest.

9 Aanbevelingen

Om een goede koper galvanisering van de gaten met hoge aspect ratio's te verkrijgen zal verder onderzoek gedaan moeten worden om alle variabelen in kaart te brengen. Het is noodzakelijk om een stabiel bad te creeëren zodat de kwaliteit van het product stabieler wordt. Aanbevelingen na aanleiding van dit onderzoek zijn hieronder gegeven.

9.1 Bad rendement

Het rendement van het proefbad ligt hoger dan het rendement van het standaard bad. Uit dit onderzoek blijkt dat er een direct verband bestaat tussen het bad rendement en de koper opgroei aan het oppervlak en in de gaten. In een vervolg onderzoek kan onderzocht worden of dit ook de reden is dat gaten met een hogere aspect ratios gevuld kunnen worden met koper. Verder zou kunnen worden onderzocht hoe het rendement van het standaard bad verhoogt kan worden.

Het standaard bad wordt ongeveer elke 6 weken opnieuw aangemaakt. Als het bad rendement invloed heeft op het galvaniseren van de gaten met hoge aspect ratios is het belangrijk om te bepalen of het bad rendement af neemt bij langer gebruik van het bad.

9.2 Stroom

Uit het onderzoek blijkt dat niet alleen de stroomsterkte een rol speelt maar mogelijk ook de stroom toevoer. Voor het galvaniserings proces is het belangrijk dat de plaat goed bevestigd wordt om een stabiele stroomkring te construeren. De verwachting is dat dit in het standaard bad wel zo is omdat de platen dan rondom bevestigd worden. Echter is het wel van belang om in kaart te brengen of de stroom die de anodes ontvangen elke keer het zelfde is en wat de invloed hier van is op de koper opgroei in de gaten en op het oppervlak.

9.3 Anodes

Een verschil tussen het proefbad en het standaard bad zijn de anodes. Er bestaat een mogelijkheid dat het galvaniseren van de gaten met hoge aspect ratios wel gelukt is in het proefbad door gebruik van andere anodes. Daarnaast zal in kaart gebracht moeten worden wat de kwaliteit is van de anodes die van de leverancier komen. Als de kwaliteit van de anodes wisselend is, zal dit resulteren in een wisselend resultaat van de koper opgroei.

9.4 Nieuwe apparatuur

Naast het feit dat het belangrijk is om alle variabelen goed in kaart te brengen, is het ook altijd belangrijk om te kijken naar vernieuwingen. Uit wetenschappelijk onderzoek blijkt dat lucht agitatie een negatief effect kan hebben op de koperopgroei [21], dit zou verbeterd kunnen worden door stroming in het bad te creëren door middel van roerder. Daarnaast wordt er gebruik gemaakt van een electrische gelijk stroom. Uit wetenschappelijk onderzoek[25] blijkt dat de diffusie laag aanmerkelijk afneemt bij gebruik van reversed pulse stroom, dit zal de koper opgroei positief beïnvloeden.

9.5 Aanbeveling aan Thales

Naast bovenstaande aanbevelingen voor verder onderzoek heb ik ook nog enkele aanbevelingen voor de huidige situatie bij Thales. Momenteel wordt van de chemische baden alleen een chemische analyse gemaakt en de temperatuur gemeten op de afgesproken momenten. Aan de hand daarvan kunnen toevoegingen worden gedaan. Echter wordt er niet bij gehouden wat de effecten hiervan zijn. Om een beter overzicht te krijgen van de invloeden van de verschillende chemische baden is het goed om periodiek een proefplaat door de PPL te draaien en hier de gegevens van bij te houden. Als dit langer wordt bij gehouden kan er beter in kaart worden gebracht welke veranderingen in het bad welke resultaten opleveren. Als hier beter inzicht in komt kunnen problemen op langer termijn betere oplossing krijgen.

10 Symbolen lijst

Cu	Koper.
CH_2	Methyleen.
Cl	Chloride.
L_1	Koperdikte bovenkant van het gat in de microsectie.
L_2	Koperdikte midden van het gat in de microsectie.
L_3	Koperdikte onderkant van het gat in de microsectie.

11 Bibliografie

Referenties

- R.S.Khandpur; Printed Circuit Board design, fabrication and assembly,; McGraw-Hill; 2006;ISBN 0-07-146420-4
- [2] Dr.M.Schlesinger, M.Paunovic; Modern Electroplating; John Wiley en Sons; 14-02-2001; 5de druk;
- [3] A.Pratt; Overview of the use of copper interconnects in the semiconductor industry; Advanced Energy;
- [4] H.Deligianni, J. Horkans, K. Kwietniak, J.O. Dukovic; A Model of Superfilling in Damascene Electroplating: Comparison of Feature Filling with Model Predictions; electrochemical processing in ULSI fabrication III; PV 2000-8, Toronto, 2000 p145;
- [5] Wei-Ping Dow, De-Huei Liu, Chun-Wei Lu, Chien-Hung Chen, Jhih-Jyun Yan and Su-Mei Huang; Through-Hole Filling by Copper Electroplating Using a Single Organic Additive; Electrochem. Solid-State Lett. 2011 14(1): D13-D15; doi: 10.1149/1.3511757;
- [6] J.P.Healy, D.Pletcher; The Chemistry of the Additives in an Acid Copper Electroplating Bath part I; Journal of Electroanalytical Chemistry vol:338 1-2, October 1992, p:167-177; doi:10.1016/0022-0728(92)80421-Y;
- [7] V. D. Jovi, B. M. JOVI; Copper electrodeposition from a copper acid baths in the presence of PEG and NaCl; Journal of Serbian chemical society 66(1112)935952(2001);
- [8] P.M. Vereecken, R.A.Binstead, H.Deligianni, P.C. Andricacos; The chemistry of additives in damascene copper plating; IBM Journal of research and development VOL. 49 NO. 1 JANUARY 2005; DOI: 10.1147/rd.491.0003
- M.Tan, J.N.Harb; Additive behavior during copper electrodeposition in solutions containing cl-, PEG and SPS; Journal of the ecltrochemical society, 150(6) C420-C425(2003);
- [10] Alan C. West; Theory of Filling of HighAspect Ratio Trenches and Vias in Presence of Additives; Electrochem. Soc; 2000 147(1): 227-232; DOI: 10.1149/1.13931;
- K.C.Lin, J.M.Smith, S.C.Chang, B.T Dai; Electroplating copper in sub-100nm Gaps by additives with low Consumption and diffusion ability; J.Vac.Sci.Technol. B2, 940-945 (2002);

- [12] Xiaohai Li, Timothy O. Drews, Effendi Rusli, Feng Xue, Yuan He, Richard Braatz, and Richard Alkire; Effect of Additives on Shape Evolution during Electrodeposition; Journal of The Electrochemical Society; February 15, 2007; DOI: 10.1149/1.2434686;
- [13] P.Atkins, J.de Paula; Atkins Phisical Chemistry; 1978 1ste druk, 2010 9de druk; Oxford university; ISBN: 978-0-19-954337-3
- [14] X. Taephaisitphongse, P., Cao, Y., West, A.C.; Electrochemical and Fill Studies of a Multicomponent Additive Package for Copper Deposition; Journal of the Electrochemical Society Volume 148, Issue 7, July 2001, Pages C492-C497; doi: 10.1149/1.1376636;
- [15] W. Dow, H. Huang, M. Yen, H. Huang; Influence of convection dependent adsorption of additives on microvia filling by copper electroplating; Journal of Electrochemical society 2005, 152(6), C425-C434; DOI: 10.1149/1.1901670
- [16] D.A. Hazlebeck, J.B. Talbot; Modeling of the electoplating of a through-hole considering additive effects and convection; Journal of Electrochemical society 1991, 138(7) 1985-1997; DOI: 10.1149/1.2085912
- [17] J.J Kelly, A.C West; Copper deposition in the presence of polyethylene glycol I. Quartz Crystal Microbalance study; Journal of Electrochemical society 1998,145,3472-3476;
- [18] P.Atkins, J. de Paula; Atkin's physical chemistry; 9de druk 2010; ISBN: 978-0-19-954337-3
- [19] W.D.Callister, D.G.Rethwisch; Fundamentals of materials Science and engineering; 3de druk 2008; ISBN: 978-0470-23463-1
- [20] Z. Lazic; Design of experiments in chemical engineering, a practical guide; 2004; ISBN: 3-527-31142-4
- [21] O. Lanzi, U. Landau; Analysis of Mass Transport and Ohmic Limitations in Through-hole plating; Journal of Electrochemical society 1988, vol. 135, No 8;
- [22] K. Kondo, R.N. Akolkar; Copper Electrodeposition for Nanofabrication of Electronics Devices; ISBN: 978-1-4614-9175-0; DOI:10.1007/978-1-4614-9
- [23] Zi.R. Lazic; Design of experimets in chemical engineering; Wiley Publishers; ISBN: 3-527-31142-4;
- [24] L. Eriksson; Design of experiments: principles and applications; Umetrics, January 2008; ISBN: 978-91-973730-4-3

[25] M.S.Chandrasekar, M. Pushpavanma; Pulse and pulse reverse pkating - Conceptual advantages and applications; ScienceDirect, elctrochimica Acta 53(2008) 3313-3322; DOI:10.1016/j.electacta.2007.11.054;

Bijlage A Bord opbouw

Calculation Tool Board Thickness - Based on Hitachi FR4 materials

Title Panelsize (inch): 12x9 1

Material 12NC	Buildup	Туре	Thickness (mil)	Thickness (mm)	Glass Construct	Copper Top (µm)	Pattern Top	Copper Bot (µm)	Pattern Bot	Plating (µm)	Total Cu
2522 500 01251	Qum Foil	Circuit Foil TW/ VE		-	-	1 00			1 -	1 7	16.0
3522 599 01251	Hitachi-FR4 106	Hitachi GEA-679E(I)	213	0.054	106	3.0	FLANE				10.0
3522 599 02461	106	Hitachi GEA-679F(J)	2.13	0.054	106						
3522 599 02481	Layer 1	Hitachi MCL-E-679F(J)	8.00	0.203	0x0000	17.5	TRACK	17.5	TRACK	-	0
3522 599 02461	106	Hitachi GEA-679F(J)	2.13	0.054	106		<u> </u>	<u> </u>			
3522 599 02471	1080 LR	Hitachi GEA-679F(J)	2.95	0.075	1080 LR	\sim	\sim	\sim	\sim		
3522 599 02471	1080 LR	Hitachi GEA-679F(J)	2.95	0.075	1080 LR	\sim	\sim	\sim	\sim	\sim	
	Select				Select	\sim	\sim	\sim	\sim	\sim	
3522 599 02481	Layer 2	Hitachi MCL-E-679F(J)	8.00	0.203	0x0000	17.5	TRACK	17.5	TRACK		0
3522 599 02461	106	Hitachi GEA-679F(J)	2.13	0.054	106	\sim	\sim	\sim	\sim	\sim	
3522 599 02471	1080 LR	Hitachi GEA-679F(J)	2.95	0.075	1080 LR	\sim	\sim	\sim			
	Select				Select	\sim	\sim			\sim	
	Select				Select						
3522 599 02481	Layer 3	Hitachi MCL-E-679F(J)	8.00	0.203	0x0000	17.5	TRACK	17.5	TRACK		0
3522 599 02461	106	Hitachi GEA-679F(J)	2.13	0.054	106	\sim	\sim				
3522 599 02471	1080 LR	Hitachi GEA-679F(J)	2.95	0.075	1080 LR	\sim	\sim			\sim	
	Select				Select	\sim		\sim	\sim		
	Select				Select						
3522 599 02481	Layer 4	Hitachi MCL-E-679F(J)	8.00	0.203	0x0000	17.5	TRACK	17.5	TRACK		0
3522 599 02461	106	Hitachi GEA-679F(J)	2.13	0.054	106	\sim					
3522 599 02471	1080 LR	Hitachi GEA-679F(J)	2.95	0.075	1080 LR	\sim					
	Select				Select	\sim					
2522 500 02481	Lover F	Hitachi MCL E 670E(I)	8 00	0 202	0,0000	17.5	TRACK	17.5	TRACK		0
3522 599 02481	Layer 5	HILIACIII MICL-E-079F(J)	8.00	0.205	00000	17.5	TRACK	17.5	TRACK		U
3522 599 02461	106	Hitachi GEA-679F(J)	2.13	0.054	106	\sim		\sim	\sim	\sim	
5522 599 02471	Soloct	HILDCIII GEA-079F(J)	2.95	0.075	Soloct						
	Select				Select						
3522 599 02481	Laver 6	Hitachi MCL-E-679F(J)	8.00	0.203	0x0000	17.5	TRACK	17.5	TRACK	_	0
2522 500 02461	106	Hitachi GEA 6795(1)	2.12	0.054	106		1	1 _	1 _	-	-
3522 599 02401	1080 LB	Hitachi GEA-679F(J)	2.15	0.054	108018						
5522 555 62471	Select		2.55	0.075	Select						
	Select				Select						
3522 599 02481	Layer 7	Hitachi MCL-E-679F(J)	8.00	0.203	0x0000	17.5	TRACK	17.5	TRACK		0
3522 599 02461	106	Hitachi GEA-679F(J)	2.13	0.054	106			1		<u> </u>	
3522 599 02471	1080 LR	Hitachi GEA-679F(J)	2.95	0.075	1080 LR		-		-	-	
3522 599 02471	1080 LR	Hitachi GEA-679F(J)	2.95	0.075	1080 LR	\sim	\sim	\sim		\sim	
	Select				Select	\sim	\sim	\sim	\sim	\sim	
3522 599 02481	Layer 8	Hitachi MCL-E-679F(J)	8.00	0.203	0x0000	17.5	TRACK	17.5	TRACK		0
3522 599 02461	106	Hitachi GEA-679F(J)	2.13	0.054	106	\sim		\sim	\sim	\sim	
3522 599 02461	106	Hitachi GEA-679F(J)	2.13	0.054	106	\sim	\sim		\sim	\sim	
3522 599 01251	9μm-Foil	Circuit Foil TW-YE	\sim	\sim	\sim	9.0	PLANE		\sim	7	16
					=						32
			Total:	2.927	mm						

TULdI.	2.927	
Target:	3.000	mm
Tol (±):		mm
Max:		mm
Min:		mm

Bijlage B Routing

Item Routing Sheet

Datum 26-2-2015

Blad 1 / 5

Artikel	LO BB&S 6	Prod.Rev . 0	Naam	Losse opdracht GCC	
Artikelgrp	TBA		Vrijgave Kenm		Spec Hand
Rout.Rev.	0		Planner	150	Spec Verp
Mag	/				

Seq	Operation	Omschrijving	Lot '	Гіте	Item Time
2	LT01	Lead Time	65	d	

Seq	Operation	Omschrijving	Lot T	ime	Item Time
20	L95	MAP FORMEREN + EVT. VOORBEREID	.22	hr	0 hr

Operation Attachments

-Map formeren -Eventuele werkvoorbereiding | -Prod.soort:M3 Materiaal: 3522 599 02461 x 11 3522 599 02472 x 9 3522 599 01251 x 2 3522 599 02482 x 8

Seq	Operation	Omschrijving	Lot T	ime	Item Time
30	L88	MAT. BET.(REF.GATEN AANBR.)	.67	hr	0 hr
	•	-			

Operation Attachments -Materiaal toevoegen

FP3753

Materiaal: 3522 599 02451 *132 3522 599 02472 *108 -> knippen naar 12"x9" 3522 599 01251 *24 3522 599 02482 *48-> knippen naar 12"x9"

Datum 26-2-2015

Blad 2/5

Artikel	LO BB&S 6	Prod.Rev.	0	Naam	Losse opdracht GCC		
Artikelgrp	TBA			Vrijgave Kenm		Spec Hand	
Rout.Rev.	0			Planner	150	Spec Verp	
Mag	/						

Stack aanbrengen: laminaat per 8 stacken (6 pakketjes)

Seq	Operation	Omschrijving	Lot T	ime	Item Time
34	L66	FREZEN	.25	hr	.1 hr

Operation Attachments Referentie frezen.

file :reff3sta.f01 6x stack

Seq	Operation	Omschrijving	Lot Tir	ne	Item Time		
50	L32	Aanetsen/lamineren lagen	.1	hr	.1 hr		
<u>.</u>	Operation Attac -Aanetsen -Methode 1	<u>chments</u> FP-6070					
	-Lamineren. -Type resist: E	FP-3787 Binnenlagen SL1338					
Seq	Operation	Omschrijving	Lot Tir	ne	Item Time		
60	L24	LASER DIRECT IMAGING	.2	hr	.1 hr		

Operation Attachments Belichten LDI

FP-6038

Operation Attachments Belichten met :

Datum 26-2-2015

Blad 3/5

Artikel	LO BB&S 6	Prod.Rev.	0	Naam	Losse opdracht GCC			
Artikelgrp	TBA			Vrijgave Kenm	Spec Hand			
Rout.Rev.	0			Planner	150	Spec Verp		
Mag	/							

Files in /technologie/stefanie

stefanie@int2-01

Seq	Operation	Omschrijving	Lot Ti	me	Item Time		
70	L70	LAGENAANMAAK	.1	hr	.1 hr		

<u>Operation Attachments</u> Lagenaanmaak DES

Programma: 17um12x9

Seq	Operation	Omschrijving	Lot 7	'ime	Item Time		
75	L28	Alpha prep	.1	hr	.1 hr		

Operation Attachments Alpha Prep:

Programma: binnenlagen

Seq	Operation	Omschrijving	Lot Ti	ne	Item Time		
85	L76	PERSEN	.1	hr	.1 hr		
	<u>Operation Atta</u> Persen Programma : HT	<u>chments</u> G180 4x Fela3					
Seq	Operation	Omschrijving	Lot Ti	ne	Item Time		

Datum 26-2-2015 Blad 4/5 Losse opdracht GCC Prod.Rev. Artikel LO BB&S 6 0 Naam Artikelgrp TBA Vrijgave Kenm Spec Hand Rout.Rev. 0 Planner 150 Spec Verp Mag 90 L71 BOREN / FREZEN hr .1 hr .1 Operation Attachments Boren FP-3714 met file: Stefanie.b01 Seq Operation Omschrijving Lot Time Item Time 100 L30 Borstelen Wise .07 hr .05 hr Operation Attachments Borstelen Wise Programma 200 FP-1727 Seq Operation Omschrijving Lot Time Item Time 110 L72 PTH .1 hr .1 hr Operation Attachments PTH Programma 001 Seq Operation Omschrijving Lot Time Item Time 120 L72 PPL .1 .1 hr hr Operation Attachments Stoppen en Stefanie/Maarten bij halen! Onderzoek Stefanie!

 Seq
 Operation
 Omschrijving
 Lot Time
 Item Time

Datum 26-2-2015

Blad 5/5

Artikel	LO BB&S 6	Prod.Rev.	0	Naam	Losse	opdracht GCC				
Artikelgrp	TBA			Vrijgave Kenm			Spec 1	Hand		
Rout.Rev.	0			Planner	150		Spec V	Verp		
Mag	/									
130 L66	FREZEN					.25	hr		.1	hr

Operation Attachments Frezen met file:

stefanie.bf1

Seq	Operation	Omschrijving	Lot T	ime	Item Time		
140	L25	MICRO SECTIE LAB.	.1	hr	.1 hr		

Operation Attachments Microsecties Eisen: IPC-HSV-K-9105

Bijlage C Design of experiments

		Bord							С	Stroom		Gewicht	Gewicht	Gewicht	
StdOrder	RunOrder	nummer	Blocks	Leveller	L Meet	Brightener	B Meet	Carrier	Meet	dichtheid	Tijd	voor	Na	verschil	Rendement
1	1	18	1	15	16,7	0,5	0,51	7,5	9,25	1,7	71	423	455,87	32,87	103
9	18	17	1	15	16,7	0,5	0,51	7,5	9,25	2,2	58	423,11	453,46	30,35	90
0	13	20	1	25	25,6	0,5	0,51	7,5	9,25	1,7	71	424,7	455,74	31,04	97
10	20	19	1	25	25,6	0,5	0,51	7,5	9,25	2,2	58	425,07	455,74	30,67	91
6	16	22	1	25	25,6	0,5	0,51	12,5	15,4	1,7	71	424,28	455,05	30,77	97
14	9	21	1	25	25,6	0,5	0,51	12,5	15,4	2,2	58	427,55	457,68	30,13	89
3	8	7	2	15	14,5	1,5	1,33	7,5	15,2	1,7	71	428,33	458,48	30,15	95
11	15	8	2	15	14,5	1,5	1,33	7,5	15,2	2,2	58	428,7	461,48	32,78	97
4	12	9	2	25	23,7	1,5	1,33	7,5	15,2	1,7	71	424,09	454,74	30,65	96
12	2	10	2	25	23,7	1,5	1,33	7,5	15,2	2,2	58	426,6	457,84	31,24	93
12	2	11	2	25	23,7	1,5	1,33	7,5	15,2	2,2	58	427,71	461,57	33,86	101
17	5	12	3	20	22,2	1	1,05	10	20,4	1,95	64,6	426,66	458,47	31,81	95
18	17	13	3	20	22,2	1	1,05	10	20,4	1,95	64,6	426,54	458,51	31,97	96
19	11	14	3	20	22,2	1	1,05	10	20,4	1,95	64,6	426,26	457,4	31,14	93
20	3	15	3	20	22,2	1	1,05	10	20,4	1,95	64,6	424,74	457,36	32,62	98
5	14	1	4	15	13,2	0,5	0,518	12,5	17,1	1,7	71	428,56	459,34	30,78	97
13	10	2	4	15	13,2	0,5	0,628	12,5	17,1	2,2	58	426,61	459,45	32,84	98
7	7	3	4	15	13,2	1,5	1,93	12,5	17,1	1,7	71	428,64	459,92	31,28	98
15	19	4	4	15	13,2	1,5	1,93	12,5	17,1	2,2	58	428,77	461,72	32,95	98
8	4	5	4	25	22	1,5	1,93	12,5	17,1	1,7	71	427,55	457,5	29,95	94
16	6	6	4	25	22	1,5	1,93	12,5	17,1	2,2	58	427,68	462,37	34,69	104

Bord nummer 10 is verwijderd uit de proeven reeks in verband met het foutief uitvoeren van het experiment.

De exacte meetwaarden van de leveller, brightener en carrier zijn gegeven in de L meet, B meet en C meet.

12 Nawoord

Sinds het begin van mijn studie ben ik gefascineerd door het gehele proces van een ruw product tot een eind product. Toen ik begon met het zoeken naar een bachelor opdracht was het mij snel duidelijk dat ik graag extern een bachelor opdracht wilde uitvoeren. Ik was benieuwd of mijn interesse in het bedrijfsleven en keuzes die hier gemaakt worden bevestigd zouden worden als ik een tijdje in een bedrijf kon mee kijken.

Na een korte zoektocht kreeg ik een uitdagende opdracht aangeboden bij Thales in Hengelo. In overleg met Rob Lammertink en de begeleiders van Thales zijn we tot de conclusie gekomen dat de opdracht het beste uitgevoerd kon worden bij Thales zodat ik gebruik kon maken van de kennis en voorzieningen die Thales mij kon bieden. Daarnaast zou Rob Lammertink mij begeleiden vanuit de universiteit Twente.

Om het mogelijk te maken dat ik mijn opdracht binnen kwartiel 2A kon afronden heb ik mijn literatuur onderzoek gedaan aan het einde van kwartiel 1B. Ik ben op de eerste dag van kwartiel 2A begonnen bij Thales. Helaas begon de periode bij Thales met een aantal tegenvallers. De levering van de anodes voor het proefbad duurde veel langer dan verwacht en het ontwerpen van de proefplaten duurde langer dan gehoopt door onverwachte drukte binnen de afdeling GCC-PCB. Hierdoor ontstond een uitloop van mijn project.

Voor mij was het belangrijk om het gehele proces voor het maken van printplaten te doorlopen. Daarom heb ik de keuze gemaakt om met de routing onder de arm naar het magazijn te lopen en elke stap die de proefplaat nodig had in de productie zelf te doen met hulp van de medewerkers van Thales. Van dit proces heb ik ontzettend veel geleerd, hoe een proefplaat wordt gemaakt, tegen wat voor een problemen medewerkers aanlopen en hoeveel tijd het kan kosten voor een printplaat klaar is voor gebruik. Daarnaast heb ik van alle medewerkers veel uitleg gehad over hoe een bepaalde productie stap gaat en wat er chemisch en mechanisch bij komt kijken. Het maken van de proefplaten valt buiten dit onderzoek.

Naast mijn eigen onderzoek heb ik ook andere chemische problemen meegekregen. Ik vond het erg bijzonder om ook hier over na te mogen denken. Uit zowel deze ervaring als uit mijn eigen onderzoek heb ik geleerd dat je het theoretisch kan berekenen maar dat het in de realiteit altijd anders gaat.

Uit mijn eigen onderzoek heb ik ook geleerd dat er heel veel variabelen mee spelen in een productie stap zoals galvaniseren. Toen ik begon aan mijn onderzoek dacht ik dat het een simpel en makkelijk op te lossen probleem zou zijn en had ik nooit verwacht dat bepaalde kleine dingen een zeer grote invloed konden hebben. Ook had ik nooit verwacht dat deze kleine dingen een variabele konden worden die een geheel proces kunnen beïnvloeden.

Aan het einde van mijn project kan ik concluderen dat mijn verwachtingen over een bedrijf zijn beantwoord. En dat mijn interesse in de gehele productie van ruw product tot eind product alleen nog maar groter is geworden. Het is voor mij een ervaring geweest die ik niet had willen missen en mij ontzettend veel geleerd heeft.

Ik wil graag nogmaals iedereen bedanken die heeft bijgedragen aan mijn project op welke manier dan ook. In het bijzonder wil ik graag Rob Lammertink en Joost Wigbold bedanken voor hun bijdrage aan het onderzoek.

Als laatste wil ik graag mijn ouders en mijn vriend bedanken voor hun support.

Met vriendelijke groet, Stefanie Stevens