

И. И. Кузьмар¹, Л. К. Кушнер¹, Д. Ю. Гульпа¹, А. М. Гиро¹, А. В. Левко¹,
Д. В. Жигулин²

¹ г. Минск, БГУИР

² г. Минск, ОАО «ИНТЕГРАЛ»

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ

Введение. При изготовлении печатных плат к поверхности финишного покрытия предъявляются строгие требования. Они должны обладать способностью к смачиванию припоем и длительное время сохранять эту способность; покрытия компонентов и финишные покрытия печатных плат должны хорошо сочетаться, поскольку при пайке они находятся в одинаковых условиях по припою, по флюсу, по температурно-временным режимам [1].

Особенно это актуально при использовании технологий бессвинцового монтажа компонентов, поскольку смачиваемость бессвинцовых припоев несколько хуже. При серийном производстве, кроме хорошей сочетаемости покрытий компонентов и плат, немаловажным фактором является еще и стоимость покрытия, поскольку она может существенно повлиять на конечную стоимость партии электронных изделий. Поэтому, несмотря на достаточно большое разнообразие финишных покрытий сложно выбрать один вариант, соответствующий всем требованиям по стоимости, смачиваемости, долговременности [2].

Производителям печатных плат хорошо известны проблемы традиционных финишных покрытий оловом. Это миграционные процессы, связанные с диффузией меди и олова, образование интерметаллидов на границе медь-олово, рекристаллизация олова и, как следствие, рост дендридов, потеря паяемости после непродолжительного хранения [3].

С переходом на бессвинцовую технологию одним из перспективных материалов для электрических контактов и компонентов является сплав на основе олова *Sn-Ag-Cu*. Он проявляет функциональную эквивалентность эвтектическому сплаву *SnPb(Ag)*. Наиболее удачным для замены оловянно-свинцового припоя *Sn37Pb* является близкий по свойствам сплав *Sn3,8Ag0,7Cu*. Он применяется для пайки оплавлением при поверхностном монтаже элементов.

Процентное соотношение металлов в сплаве может быть разным – до сих пор нет строгого мнения по этому вопросу. Несмотря на это, большую часть в сплаве занимает олово (95–97 %). Температура расплавления данного сплава составляет 217–221°C. Чтобы он был пригоден для пайки волной, в него вводят небольшой процент сурьмы (0,5 %). Наличие в сплаве серебра улучшает механические свойства пайки. Тестами доказано, что припой, содержащий серебро, делает пайку более прочной, чем аналогичные свинецсодержащие. Кроме того, серебро обладает хорошей проводимостью. Такие сплавы применяются в промышленной электронике и системах связи, где механическая надёжность и качество соединения очень важно [4].

Экспериментальная часть. Проблема электрохимического получения трехкомпонентного сплава, содержащего олово, медь, серебро, в первую очередь обусловлена большой разницей их стандартных потенциалов. Для олова $E_0 = -0,141$ В, для меди $E_0 = 0,338$ В, для серебра $E_0 = 0,799$ В. Для получения сплава необходимо сблизить их, используя либо модификацию электролита, либо подобрав токовые режимы. Также существует возможность контактного выделения серебра и нестабильность электролита оловянирования по ионам олова – в растворе присутствует система Sn^{2+}/Sn^{4+} .

Опираясь на ранее проведенные исследования, проанализировав литературные источники и обобщив современные подходы к существующей проблеме, для электрохимического формирования бессвинцового трехкомпонентного сплава на основе олово опробовали несколько вариантов электролитов: исследования проводили из сернокислого электролита с тиомочевинной и с *AgNO* (рисунок 1а) и *K[Ag(CN)₂]* (рисунок 2), и пирофосфатных электролитов с *AgNO* (рисунок 1б) и *K[Ag(CN)₂]* (рисунок 1в) [5].

На рисунке 1 приведены РЭМ изображения поверхности электрохимических покрытий сплавами *Sn-Ag-Cu*, полученных из различных электролитов. Для исследований использовали растровый электронный микроскоп S-4800.

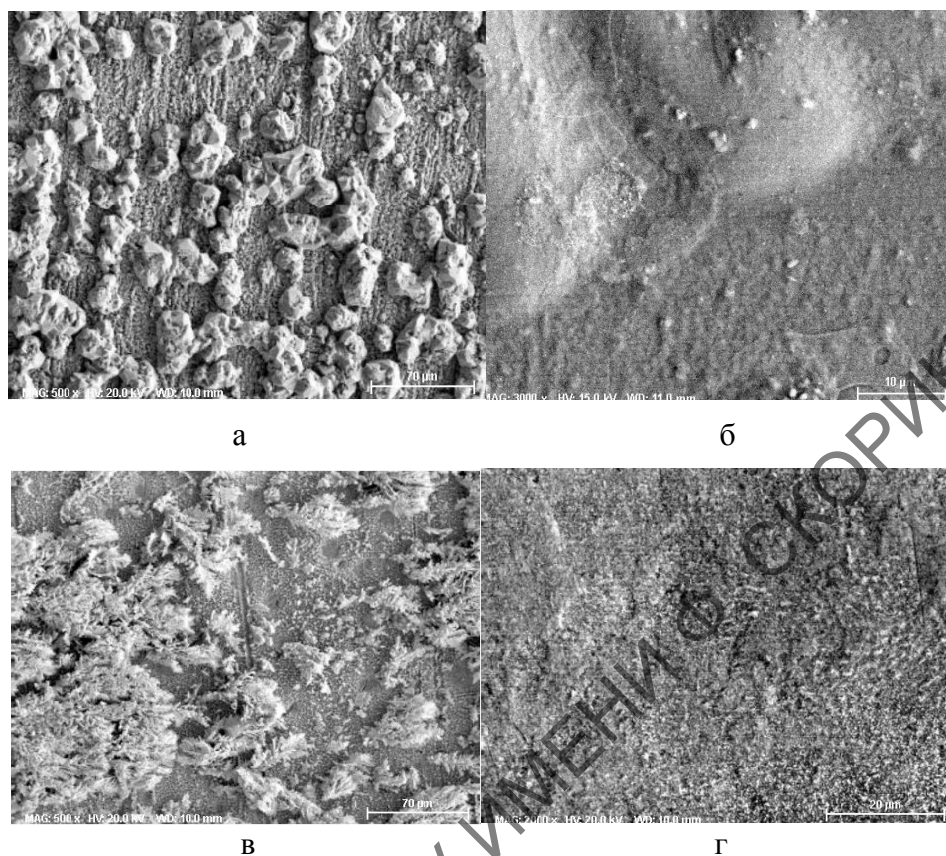


Рисунок 1 – РЭМ изображение поверхности электрохимических покрытий сплавами *Sn-Ag-Cu*, полученных из различных электролитов:
а – сернокислый с тиомочевинной и $AgNO_3$,
б – сернокислый с тиомочевинной и $KAg(CN)_2$,
в – пиррофосфатный с $AgNO_3$, г – пиррофосфатный с $KAg(CN)_2$

Для снижения гидролиза и восстановления двухвалентного олова до четырехвалентного и повышения стабильности электролита в состав раствора ввели гидрохинон и оптимизировали содержание серной кислоты. Присутствие тиомочевины необходимо для стабилизации гальванической ванны. Тиомочевина адсорбируется на компонентах сплава с подавлением последующего соосаждения [6].

Проведенные исследования позволили оптимизировать состав электролита для электрохимического соосаждения сплава *Sn-Ag-Cu* с эвтектической композицией и равномерной поверхностью. Критериями оптимизации были следующие ограничения: избыток меди в сплаве понижает температуру плавления, а избыток серебра и меди существенно ухудшает его текучесть, что может привести к образованию микротрещин на этапе отверждения [3].

На рисунке 2 представлено распределение элементов олово и серебра (рисунок 2а) и серебра и меди (рисунок 2б) по поверхности покрытия. Исследования проводили рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре ElvaX.

Наряду с модификацией состава гальванической ванны метод нестационарного электролиза доказал свою эффективность для управления состав, структурой, функциональными свойствами тонкопленочных материалов [4–5].

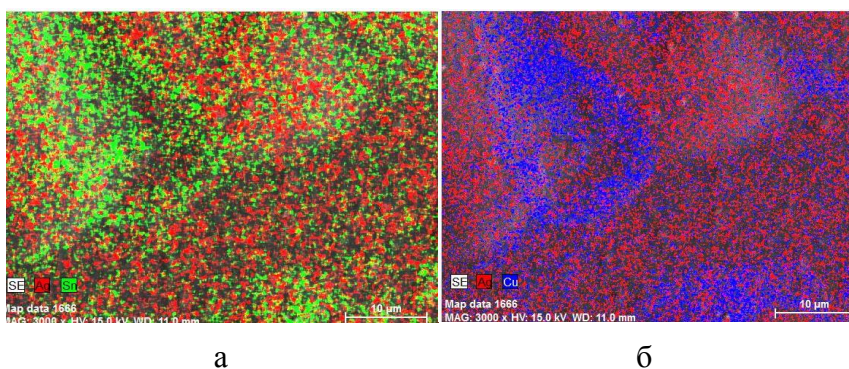


Рисунок 2 – Распределение элементов сплава по поверхности (олово и серебра (а) и серебра и меди (б)), полученное методом EDX на спектрометре ElvaX

Для реализации метода импульсного электролиза был разработан и изготовлен программно-аппаратный технологический комплекс, позволяющий вести процессы, как под управлением персонального компьютера, так и в автономном режиме (рисунок 3). В автономном режиме можно использовать одну из десяти программ, записанных в энерго-независимую память прибора.



Рисунок 3 – Программно аппаратный технологический комплекс

Возможности, заложенные в разработанное оборудование, позволили установить влияние амплитуды поляризующего тока, частоты импульсно-реверсированного тока, соотношения длительности прямого и обратного импульсов, чередования импульсов различной полярности на состав и морфологию поверхности электрохимического сплава. На рисунках 4, 5 представлены РЭМ изображения и результаты EDX-анализа покрытий, полученных при различных формах тока.

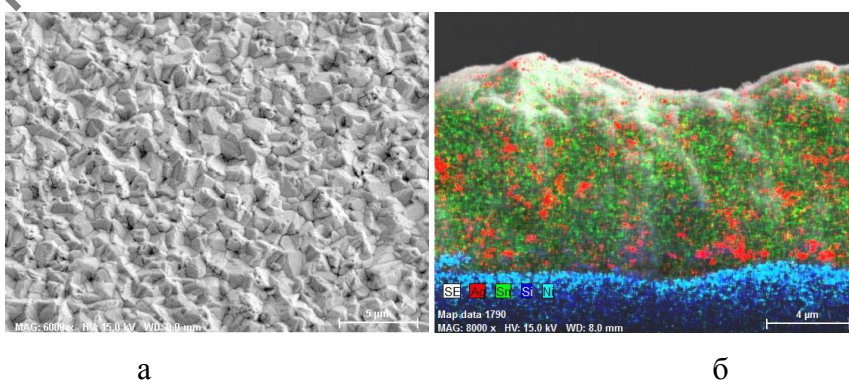


Рисунок 4 – РЭМ изображение поверхности (а) и распределения элементов на сколе (б) сплава $Sn-Cu-Ag$, полученного методом электрохимического осаждения при использовании реверсированного тока

Заключение. Поиск новых перспективных, альтернативных свинецсодержащим, покрытий под пайку, способов их получения, их комплексное изучение является актуальной задачей, так как позволит увеличить число эффективных методов управления свойствами тонких электрохимических систем металлизации и значительно расширит возможности специалистов при разработке новых бессвинцовых технологий.

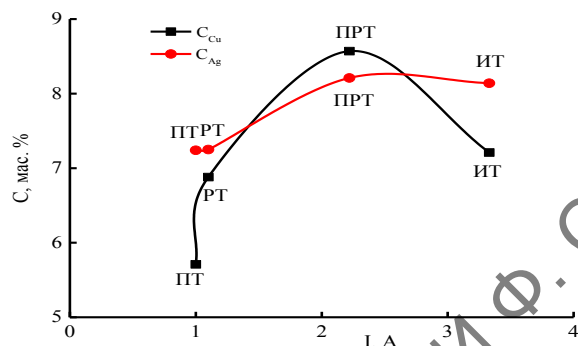


Рисунок 5 – Влияние условий электроосаждения (ПТ – постоянный ток, ИТ – импульсный ток, РТ – реверсированный ток, ПРТ – программноизменяемый ток) на распределение компонентов в сплаве Sn-Cu-Ag (исследования методом EDX)

Список использованных источников

- 1 Смертина, Т. Иммерсионное олово как финишное покрытие. Надежность – прежде всего! / Т. Смертина // Технологии в электронной промышленности. 2007. – № 4. – С. 16–19.
- 2 Барановский, И. Современный дизайн и технологии печатных плат: вопрос-ответ Финишные покрытия плат. Особенности применения / И. Барановский // CHIP NEWS Украина. – 2009, май. – № 4 (84) – С. 28–31.
- 3 Шкундина, С. Финишные покрытия под поверхностный монтаж современной элементной базы / С. Шкундина // Технологии. – 2011. – №2 (00031). – С. 150–160.
- 4 Кузьмар, И. И. Особенности формирования паяемых и стабильных при хранении покрытий сплавами на основе олова / И. И. Кузьмар, Л. К. Кушнер, А. А. Хмыля, В. К. Василец, А. М. Гиро, Д. Ю. Гульпа // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2018. – Т. 18. – № 2. – С. 501–504.
- 5 Кузьмар, И. И. Электрохимическое формирование покрытий сплавом олово-медь-серебро / И. И. Кузьмар, Л. К. Кушнер, А. А. Хмыль, Т. Н. Воробьева, Д. Ю. Гульпа // Материалы докладов Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование». – БГТУ, г. Минск, Республика Беларусь, 2019. – С. 365–369.
- 6 Ozga, P. Electrodeposition of Sn-Ag and Sn-Ag-Cu alloys from thiourea aqueous solutions / P. Ozga // Archives of metallurgy and materials. – 2006. – Issue 3. – Vol. 51. – P. 413–421.