

Иммерсионное олово как финишное покрытие. Надежность – прежде всего!

В современных источниках информации достаточно широко освещены преимущества и недостатки различных бессвинцовых финишных покрытий ПП, таких как иммерсионные покрытия золотом, серебром, оловом, органические защитные покрытия и др. [1, 2]. Все они уже нашли широкое применение за рубежом. Надежность покрытий золотом и серебром не вызывает сомнений. Данная статья посвящена иммерсионному олову, так как именно это покрытие в силу природных свойств металла способно образовывать нитевидные кристаллические образования («усы»), что вызывает серьезные сомнения заказчиков и изготовителей печатных плат в надежности.

Татьяна Смертина

smertina@absolut.spb.ru

Покрытие иммерсионным оловом многие годы применялось в промышленности для самых разнообразных целей [3, 4]. Однако его применение в качестве финишного покрытия было невозможным по причине склонности к росту нитевидных кристаллов и пористости покрытия. Кроме того, способность к образованию и непрерывному росту интерметаллидов на границе медь – олово с последующей их оксидацией серьезно ухудшала паяемость покрытия.

Вопреки этим недостаткам, покрытие обладало такими необходимыми для пайки свойствами, как планарность поверхности и отсутствие примесей других компонентов, вносимых в припой во время пайки. Эти преимущества в комплексе с невысокой ценой олова стали предпосылкой для разработок процессов иммерсионного оловянирования нового поколения.

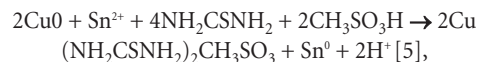
Химизм процесса

Иммерсионное олово осаждается непосредственно на медную поверхность. Толщина покрытия составляет около 1 мкм. Осаждение происходит посредством реакции замещения: металл покрываемой основы отдает электрон иону олова в растворе, который переходит в металлическую форму, металл основы растворяется анодно. Таким образом, ионы более благородного металла в растворе замещаются ионами менее благородного металла:



Стандартный электродный потенциал меди более положительный по отношению к потенциалу олова, поэтому реакция замещения может происходить только в присутствии комплексообразователя (тио-

мочевина), который сдвигает потенциал в более отрицательную область значений по отношению к олову:



где NH_2CSNH_2 – тиомочевина, CH_3SO_3H – метансульфоновая кислота.

Корень проблемы

О причинах роста нитевидных кристаллических образований на олове у исследователей нет единого мнения, однако большинством их установлено, что основным фактором, вызывающим рост усов, являются внутренние напряжения в покрытии.

Ухудшение паяемости происходит вследствие окисления интерметаллидов. Если толщина покрытия оловом слишком мала, постоянно растущий слой интерметаллидов поглощает чистое олово, окисляется и ухудшает смачиваемость припоем.

Металлургический аспект

Белое олово (β) — то состояние кристаллической решетки, в котором находится олово в нитевидных образованиях, — имеет объемноцентрированную тетрагональную кристаллическую структуру [6]. Соотношение длины сторон ячейки решетки (c/a) меньше единицы (прямоугольник в поперечном сечении). Такая некубическая структура решетки наблюдается и у других металлов (цинк, кадмий), склонных к образованию «усов», и свидетельствует об анизотропных свойствах металла. Для олова коэффициент температурного расширения (КТР) и коэффициент самодиффузии больше в направлении более длинной стороны кристаллической ячейки. В подтверждение теории ученые отметили однонаправленный рост нитевидных образований.

Механический аспект

В гальванических покрытиях оловом сразу же после осаждения возникает напряжение растяжения, которое со временем (3–5 дней) ослабевает. Через 5–7 дней начинает расти внутреннее напряжение сжатия [6, 7], которое является следствием образования на границе слоев олово — медь интерметаллидов (Cu_6Sn_5 и Cu_3Sn), молярный объем которых больше по отношению к объему чистых слоев олова и меди. В результате происходит винтовой сдвиг (рис. 1, 2) по границе зерен кристаллической решетки, где и начинается рост нитевидных кристаллов. Более того, если толщина оловянного покрытия невелика, интерметаллиды, поглощая олово, «прорастают» до поверхности покрытия, окисляются и серьезно ухудшают паяемость покрытия.

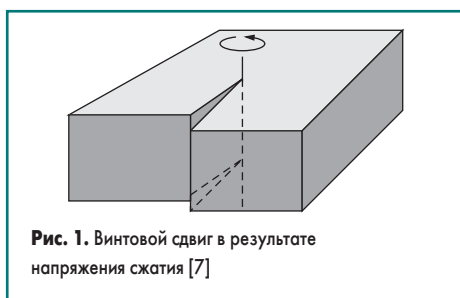


Рис. 1. Винтовой сдвиг в результате напряжения сжатия [7]

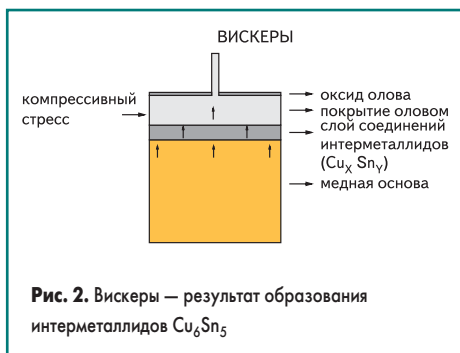


Рис. 2. Вискеры — результат образования интерметаллидов Cu_6Sn_5

Иммерсионное олово имеет маленькую толщину, поэтому напряжение растяжения после покрытия не возникает. Однако рост вискеров все же имеет место, и причиной их роста является напряжение сжатия в результате роста слоя интерметаллидов.

Длина «усов» (или вискеров, *whiskers* — «усы» в переводе с англ.) может достигать 150 мкм [8], что вызывает серьезную опасность замыкания соседних элементов проводящего рисунка ПП (рис. 3–5). Вискеры обычно растут на по-

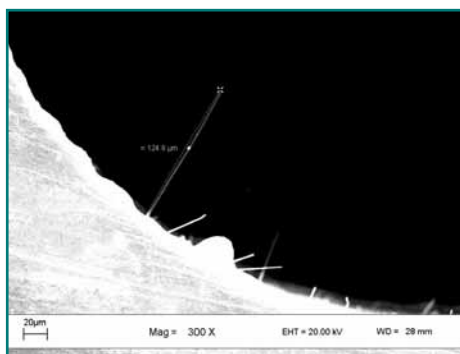


Рис. 3. Вискер олова длиной 124,8 мкм на поверхности стенки отверстия

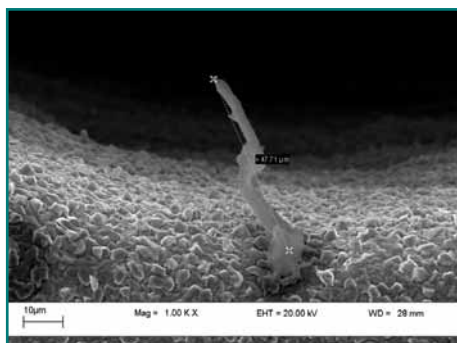


Рис. 4. Вискер олова длиной 47,71 мкм на поверхности стенки отверстия

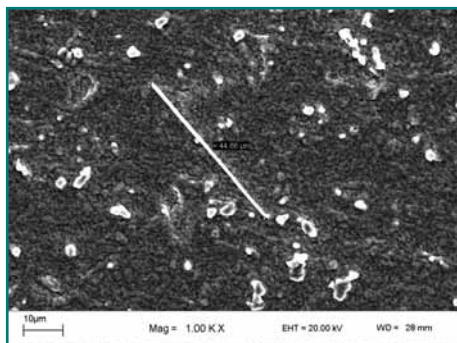


Рис. 5. Вискер олова длиной 44,66 мкм на поверхности контактной площадки

крытиях толщиной свыше 0,5 мкм. Так как толщина олова невелика, его атомы мигрируют вдоль межзеренных границ металла к месту роста нитевидных кристаллов [7].

Тонкие слои покрытия наиболее подвержены внутренним напряжениям, так как интерметаллиды быстро поглощают слой чистого олова полностью и окисляются. Окисление приводит к ухудшению паяемости покрытия. Оптимальная толщина иммерсионного олова, равная ~1 мкм, представляет уже серьезную трудность для диффузии интерметаллидов.

Решение проблемы

Для решения задачи создания оптимального слоя покрытия ученые провели исследования и изучили влияние различных факторов на рост усов. Сегодня процесс роста нитевидных кристаллов даже стал управляемым и широко используется в нанотехнологиях. Было выявлено в большей или меньшей степени стимулирующее влияние на рост нитевидных кристаллов следующих факторов [9]:

- тонкий слой покрытия;
- напряжение растяжения после покрытия;
- образование слоев интерметаллидов;
- взаимная диффузия (усиливается при повышенной температуре);
- напряжение сжатия;
- разность в КТР;
- окисленная поверхность;
- электрическое напряжение смещения.

Но все же первопричина роста усов – внутренние напряжения в покрытии, устранение которых и стало основной целью исследования.

Одни ученые решали задачу снятия напряжений путем нагревания оловянного покрытия, другие разработали специальные добавки в раствор иммерсионного лужения, блокирующие миграцию атомов олова в покрытие вдоль межзеренных границ к месту роста «усов» [7]. Другие добавки способствовали формированию крупнокристаллической структуры оловянного покрытия. Так как мелкокристаллическая структура имеет более густую сеть межзеренных границ, она облегчает миграцию атомов олова, а крупнокристаллическая структура уменьшает количество путей миграции.

Но все эти решения никак не влияли на явление образования интерметаллидов — вопреки внутренним напряжениям сжатия. Наоборот, нагрев с целью ослабления напряжений в покрытии способствовал взаимной диффузии металлов.

Решение оказалось простым: необходимо создание промежуточного слоя между медью и оловом, препятствующего взаимной диффузии этих металлов. Слой должен обладать электропроводностью, не вызывать ухудшения паяемости и других свойств покрытия.

Одно из таких решений (Ormecon, J-Kem) заключается в создании барьерного слоя из так называемого органического металла (полимера со свойствами металла), значительно снижающего скорость диффузионных процессов [10].

Другое решение (Alfachimici) заключается в предварительной обработке очищенной поверхности меди в специальном составе, создающем на поверхности меди тончайший слой (в несколько ангстрем) из инородных металлов. Эти металлы в конечном итоге не остаются на границе медь — олово как разделитель-



Рис. 6. В процессе TIPLATE SOLO WF (Alfachimici, Италия) слой из инородных металлов препятствует образованию интерметаллидов

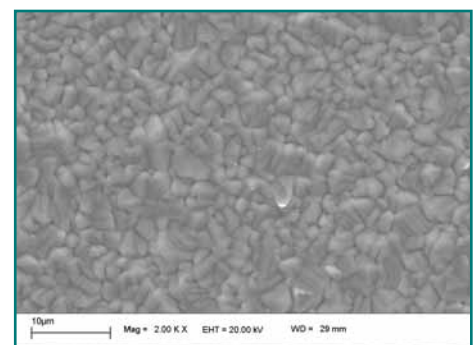
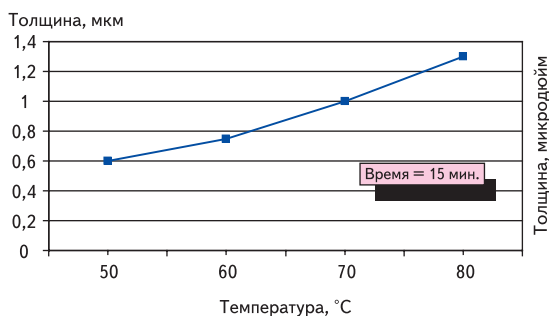
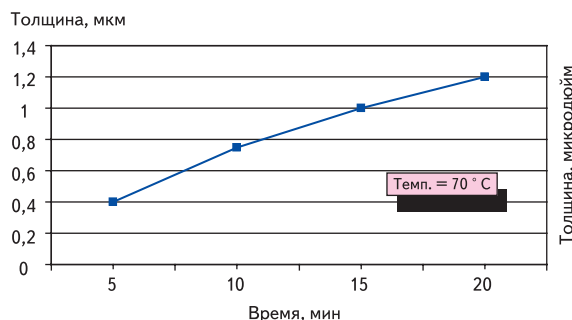


Рис. 7. Равномерный, компактный осадок иммерсионного олова, получаемый в процессе TIPLATE SOLO WF [5]


Рис. 8. Зависимость толщины покрытия от температуры

Рис. 9. Зависимость толщины покрытия от времени выдержки

ный слой, а диффундируют как в слой меди, так и в последующий осажденный слой олова (рис. 6). Полученный диффузный слой из инородных металлов серьезно затрудняет обычную диффузию меди в олово, что минимизирует образование интерметаллидов. Соответственно, рост внутренних напряжений в покрытии иммерсионным оловом прекращается, и риск образования нитевидных образований сводится к минимуму.

Дополнительно предварительная обработка поверхности меди с созданием слоя из инородных металлов обеспечивает последующее осаждение компактного слоя иммерсионного олова (рис. 7).

Данное техническое решение, реализованное компанией Alfachimici (Италия) в процессе TIPLATE SOLO WF, показало высокую степень защиты успешным прохождением тестов:

- отсутствие нитевидных образований на поверхности иммерсионного олова длиной более 5 мкм после нескольких месяцев хранения при комнатной температуре или после климатического теста на старение (3000 часов при 60 °C, относительной влажности 87%).

В любом случае, современные технологические решения только продлевают срок хранения плат с покрытием иммерсионным оловом (гарантированно на год), но не исключают риск роста усов при более продолжительном хранении. Поэтому технология пайки и монтажа компонентов на печатные платы с оловянным финишным покрытием должна обеспечивать обработку припоем всей поверхности олова. Покрытие припоем во время пайки исключит любой потенциальный риск роста вискерсов.

Организация процесса

Процесс покрытия иммерсионным оловом TIPLATE SOLO WF предназначен для погружного метода и включает 4 основные операции (таблица).

Толщина осаждаемого покрытия зависит от температуры и времени выдержки (рис. 8, 9), при соблюдении рабочих параметров раствора TIPLATE SOLO WF постоянна и находится в пределах 0,9–1,2 мкм.

Рабочая концентрация основных компонентов:

- олово — 12–14 г/л;
- тиомочевина — 80–100 г/л;
- медь — до 5 г/л.

Таблица. Основные операции процесса покрытия иммерсионным оловом TIPLATE SOLO WF

	Время (минуты)	Температура (°C)
CUPROLITE H-930 (кислотная очистка)	3–5	45–50
SODIUM PERSULFATE (микротравление)	1–2	20–30
PRE-TIPLATE SOLO WF (предварительная обработка)	20–40 сек.	Комнатная
TIPLATE SOLO WF (иммерсионное олово)	14–16	68–72

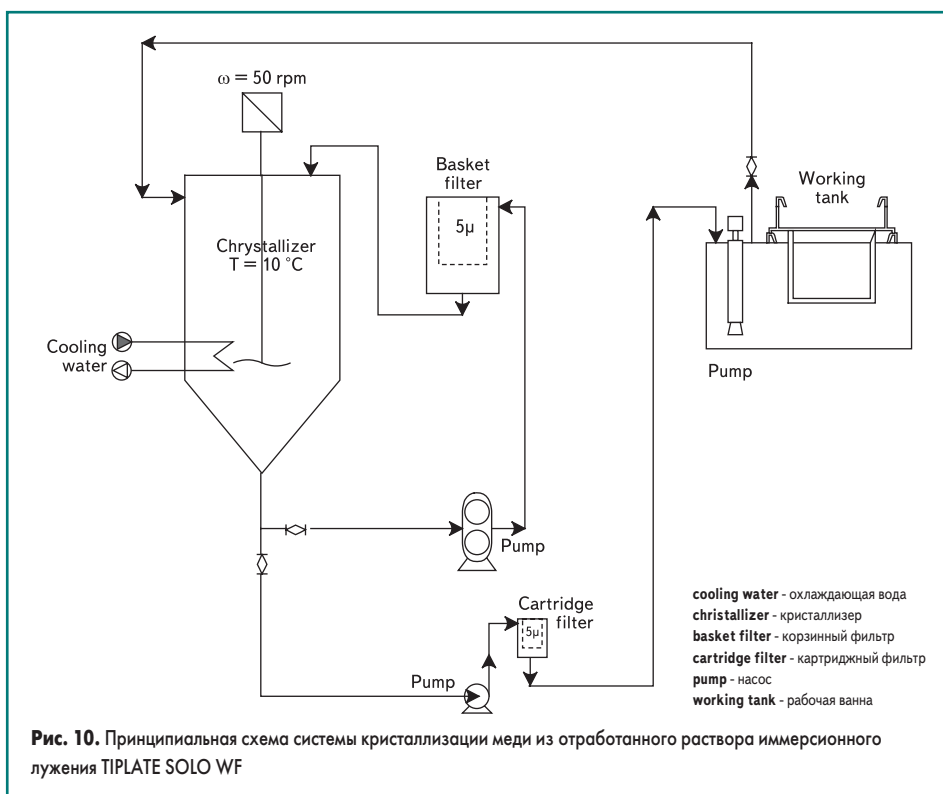
Так как осаждение олова идет по реакции замещения, в процессе работы происходит накопление меди в растворе. При достижении концентрации меди 5 г/л раствор следует заменить полностью или частично. Обычно это производится путем замены 20–50% объема «старой» ванны на свежесоставленный раствор.

Значительно увеличить срок службы ванны можно с помощью использования системы кристаллизации меди (рис. 10). В нерабочее время (ночь, выходные) отработанный

раствор иммерсионного олова, а лучше его часть, сливается в кристаллизатор, где охлаждается примерно до 10 °C и выдерживается как минимум 4–6 часов при непрерывном перемешивании. Образующиеся кристаллы на основе соединений меди, тиомочевины и метансульфоновой кислоты непрерывно отфильтровываются через полипропиленовый фильтр толщиной 5 мкм (мешки, корзины). После кристаллизации содержание меди в растворе снижается до 1–2 г/л. Обедненный по меди раствор возвращается в рабочую ванну. Недостающий объем восполняется свежесоставленным раствором, производится анализ и корректирование раствора.

Надежность

С целью контроля устойчивости к образованию вискерсов применяются специальные методы тестирования в условиях роста нитевидных кристаллов, используемые в промышленности. Все эти тесты проводятся при повышенной температуре (85 °C) в комплексе с различными нагрузками, способствующими росту вискерсов:


Рис. 10. Принципиальная схема системы кристаллизации меди из отработанного раствора иммерсионного лужения TIPLATE SOLO WF

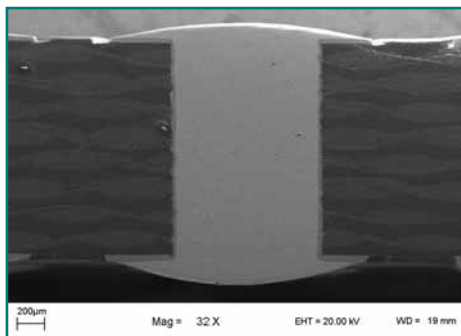


Рис. 11. Тест на смачиваемость припоем после ускоренного старения (4 часа при 155 °C) [5]

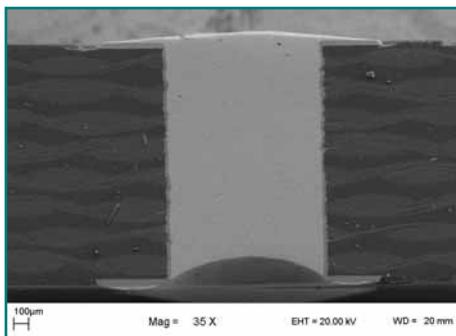


Рис. 12. Тест на смачиваемость припоем после ускоренного старения (4 часа при 155 °C) [5]

- IPC TM 650 2.6.3.3 (85 °C, 85%, 4 дня, 50 В напряжение смещения);
- IPC TM 650 2.3.14 (85 °C, 85%, 7 дней, 10 В напряжение смещения);
- GR-78 CORE/R13.2.7 (85 °C, 85%, 96 часов стабилизация, без напряжения 85 °C, 85%, 500 часов, 10 В напряжение смещения).

Для контроля смачиваемости припоем применяются тесты на ускоренное старение. Покрытие иммерсионным оловом, полученное в процессе TIPLATE SOLO WF, выдерживает тест на ускоренное старение: выдержка в течение 4 часов при 155°C с последующим контролем паяемости (рис. 11, 12). Эти условия соответствуют стандартному сроку хранения — 1 год.

В мае 2006 г. Альтернативной группой по финишным покрытиям Комитета процессов сборки и монтажа выпущен новый документ: «IPC-TR-585. Воздействие времени, температуры и влажности на паяемость финиш-

ных покрытий». В нем собраны методы тестирования наиболее широко применяемых финишных покрытий, в том числе и иммерсионного олова.

Заключение

Выбор финишного покрытия — задача не только производителя ПП, но и заказчика. Поэтому конструкторы и разработчики в первую очередь должны быть уверены в правильности своего выбора.

Надежность современных процессов покрытия иммерсионным оловом доказана многолетним опытом применения на рынке печатных плат. Однако важным является требование, чтобы технология сборки печатных плат обеспечивала полную обработку припоем всей поверхности иммерсионного олова. Во время пайки олово растворяется в припое, исключая возможные проблемы.

Литература

1. Медведев А. Покрытия под пайку // Технологии в электронной промышленности. 2006. № 4.
2. Milad G. Uyemura International Corporation. Surface Finishing for Lead-Free, www.uyemura.com
3. Bratin P., Pavlov M. and Chalyt G. Surface Evaluation of the Silver Finishes via SERA // Circuit World. Vol. 25. 1998. October.
4. Bratin P., Pavlov M. and Chalyt G. ECI Technology. Surface Evaluation of the Immersion Tin Coatings via Sequential Electrochemical Reduction Analysis (SERA), www.ecitechnology.com
5. Материалы компании Alfachimici, Италия.
6. Verdi Fred W. Electroplated Tin and Tin Whiskers in Lead Free Electronics, 2004, www.aciusa.org.
7. Lamprech S, Hutchinson C. Atotech Deutschland GmbH. Immersion Tin — Kinetics of Whisker growth, www.atotech.com
8. Current tin Whiskers Theory and Mitigation Practices Guideline. JEDEC/IPC Joint Publication No. 002.
9. Lavery P. Principal Process Engineer, Vicor Corporation. STRATEGIES TO MITIGATE THE TIN WHISKER PHENOMENON // Electronic Design. 01/2007.
10. Салтыкова В. Финишные покрытия: иммерсионное олово — новое поколение // Производство электроники. 2006. № 2.