

Иммерсионное олово. Прошлое и будущее

Олово — элемент главной подгруппы четвертой группы пятого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 50.

Обозначается символом Sn (лат. Stannum). При нормальных условиях простое вещество олово — пластичный, ковкий и легкоплавкий блестящий металл серебристо-белого цвета. Олово образует несколько аллотропных модификаций: ниже 13,2 °С устойчиво α -олово (серое олово) с кубической решеткой типа алмаза, а выше 13,2 °С устойчиво β -олово (белое олово) с тетрагональной кристаллической решеткой [1].

Аркадий Медведев,
профессор МАИ, д. т. н.

Светлана Шкундина

Введение

Иммерсионные процессы — это контактное восстановление металлов из их растворов на электроотрицательных поверхностях. Происходит реакция замещения металла основы на металл из раствора. Название этого процесса произошло от английского слова immersion, что означает «погружение». Действительно, для этого процесса достаточно погрузить деталь в раствор из менее электроотрицательного металла, чтобы начать процесс иммерсионного осаждения. После образования плотной пленки процесс останавливается, поскольку прекращается контактный обмен. Поэтому иммерсионные процессы образуют принципиально тонкие покрытия — порядка десятых долей микрона. Но и при такой толщине в осаждаемой пленке не может быть непокрытий, поскольку на них продолжится контактный процесс восстановления, до того как поверхность основы не закроется.

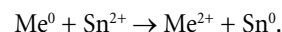
Сущность процесса

С переходом на бессвинцовую технологию многие производители стали применять чистое олово для покрытия выводов и контактных поверхностей компонентов. Большинство крупных производителей уже исключают или значительно снижают доли свинца в своих изделиях, выводя на рынок так называемые green-продукты. Иммерсионное олово (ImmSn) — технологическое покрытие, совместимое со всеми способами пайки, удовлетворяющее требованиям RoHS и обеспечивающее высокую плоскостность контактных площадок платы. Популярность ImmSn растет за счет обеспечения хорошей смачиваемости и простоты процесса осаждения. ImmSn демонстрирует бесперебойную и лучшую паяемость, чем процесс иммерсионного золочения [2].

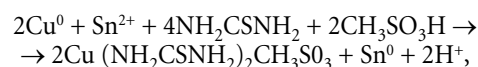
Иммерсионное олово обеспечивает хорошую паяемость после длительного хранения: гарантийный срок хранения — 1 год (паяемость покрытия сохраняется до нескольких лет).

Покрытие иммерсионным оловом контактных площадок печатных плат применялось и ранее, наряду с оловянно-свинцовым покрытием, благодаря такому необходимому для выполнения качественных паяных соединений свойству, как плоскостность поверхности. Плоская поверхность покрытых иммерсионным оловом контактных площадок позволяет производить качественный поверхностный монтаж многовыводных компонентов, в том числе с малым шагом выводов. Кроме того, применение чистого олова в бессвинцовой технологии обеспечивает отсутствие примесей других материалов, вносимых в припой во время пайки. Эти качества в комплексе с невысокой ценой олова стали предпосылкой для широкого применения процессов нанесения иммерсионного олова в качестве покрытия [3].

Иммерсионное олово осаждается химическим способом на медную поверхность печатного рисунка путем реакции замещения. При этом металл покрываемой основы отдает электрон иону олова в растворе, который переходит в металлическую форму, металл основы при этом растворяется анодно:



Стандартный электродный потенциал меди положителен по отношению к потенциалу олова, поэтому реакция замещения может происходить только в присутствии комплексообразователя (тиомочевины), который сдвигает потенциал в отрицательную область значений по отношению к олову:



где NH_2CSNH_2 — тиомочевина, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ — метансульфоновая кислота [4].

Толщина иммерсионного оловянного покрытия составляет около 1 мкм.

Однако с началом активного использования чистого олова при постоянно растущих требованиях к микроминиатюризации изделий специалисты столкнулись

Sn 50
118,71
[Kr]4d105s22p2
ОЛОВО

с новыми проявлениями давно известных в металлургии особенностей этого материала, например «усов» олова и «оловянной чумы».

Whiskers — длинные кристаллообразования

Образование вискерсов — давно известное явление (англ. whiskers — усы). Оно характерно не только для олова. К образованию «усов» склонны и такие металлы, как цинк и кадмий. В действительности первые опубликованные сообщения об «усах» олова датированы 40–50 годами XX века, однако в производстве электроники этому явлению уделялось мало внимания, поскольку рост оловянных «усов» не происходит при наличии свинцовосодержащего покрытия оловянных основ, а также при достаточном количестве примеси свинца в олове. Использование классического эвтектического оловянно-свинцового сплава, наиболее широко применявшегося до перехода на бессвинцовую технологию, гарантировало отсутствие данной проблемы.

«Усы» олова представляют собою тонкие нити, которые могут расти вертикально, изгибаясь (рис. 1) [5], спиралевидно, в виде крюкообразных или вилкообразных кристаллов олова (рис. 2) [6]. Длина «усов» может достигать 150 мкм, что вызывает серьезную опасность замыкания соседних элементов проводящего рисунка печатной платы. «Усы», изгибаясь или отрываясь в процессе изготовления изделий и их эксплуатации, могут образовывать проводящие перемычки между токоведущими поверхностями. При достаточно большом токе «усы» могут плавиться, вызывая кратковременные отказы. Куски «усов» могут вызывать как перемежающиеся, так и постоянные отказы изделия.



Рис. 1. Пример изгибающихся «усов» олова под микроскопом



Рис. 2. Пример «усов» олова при увеличении в 3000×

Точно предсказать образование «усов» олова невозможно: они могут появляться как на новых изделиях, так и спустя годы после начала эксплуатации, и на элементах, и под ними. Они могут не появиться вообще. Известно, что «усы» обычно растут на покрытиях толщиной свыше 0,5 мкм [6].

По поводу причин роста «усов» олова до недавнего времени единого мнения у специалистов не было. За последние несколько лет произошли значительные сдвиги в области изучения «усов» и основных причин их образования, но, тем не менее, окончательного согласованного решения по причинам данного явления еще нет. Также не существует промышленных стандартов, дающих определение «усам» олова и регламентирующих методы борьбы с ними.

Установлено, что движущей силой в образовании «усов» является сдавливающее напряжение в слоях олова. Это напряжение может быть следствием различных причин, таких как формирование интерметаллической структуры, окисление и коррозия, цикличное изменение температур или механическое воздействие [6].

В гальванических оловянных покрытиях сразу же после осаждения возникает напряжение растяжения, которое со временем (3–5 дней) ослабевает. Через 5–7 дней начинает расти внутреннее напряжение сжатия, 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 по границе зерен кристаллической решетки, где и начинается рост нитевидных кристаллов [5].

Иммерсионное олово имеет маленькую толщину, поэтому напряжение растяжения после покрытия не возникает. Однако рост «усов» все же имеет место, и причиной их роста является напряжение сжатия в результате роста слоя интерметаллидов. Так как толщина олова невелика, его атомы мигрируют вдоль границ между зернами металла к месту роста нитевидных кристаллов.

Тонкие слои покрытия наиболее подвержены внутренним напряжениям, так как интерметаллиды быстро поглощают слой чистого олова полностью и окисляются. Оптимальная толщина иммерсионного олова, равная ~1 мкм, представляет уже серьезную трудность для диффузии интерметаллидов [5].

«Усы» олова не следует путать с ростом дендритов, которые также являются относительно частой причиной отказов электронных устройств, выражающихся преимущественно в перемежающихся или постоянных коротких замыканиях. Различие заключается не только в процессе формирования, но и в том, что известно об этих двух явлениях.

Дендриты — электрохимические мостики

Дендриты хорошо изучены, поскольку не являются проблемой, вызванной переходом

на бессвинцовую технологию. Они представляют собой металлические нити или кристаллы, которые растут на поверхности металла (в плоскости X–Y), а не перпендикулярно ей (в отличие от «усов»), в виде древовидных структур. Механизм роста дендритов носит электрохимический характер. То есть для роста дендритов необходимо иметь разбавленный электролит и электрическое напряжение, а следовательно, дендриты могут приводить к отказам только в случае наличия условий для образования разбавленного электролита (например, влажность плюс остатки флюса или органических кислот), а также только при эксплуатации изделия.

Под действием присутствующего на плате напряжения проводник-анод растворяется, отдавая в канал положительно заряженные ионы металла (рис. 3а). Ионы направляются к проводнику-катоде, восстанавливаются на нем до металлического состояния, образуя в изоляционном зазоре проводящие перемычки в виде дендритоподобной рыхлой металлической структуры (рис. 3б). Скорость роста дендритов на катоде может достигать 0,1 мм в минуту. В результате этих процессов за несколько минут могут образоваться нитевидные кристаллы толщиной 2–20 мкм и длиной до 12 мм (рис. 3в). После образования нитевидной перемычки кристаллы постепенно утолщаются до 0,1 мм, приобретая отчетливый металлический блеск. Сопrotивление таких кристаллов может доходить до 1 Ом [7].

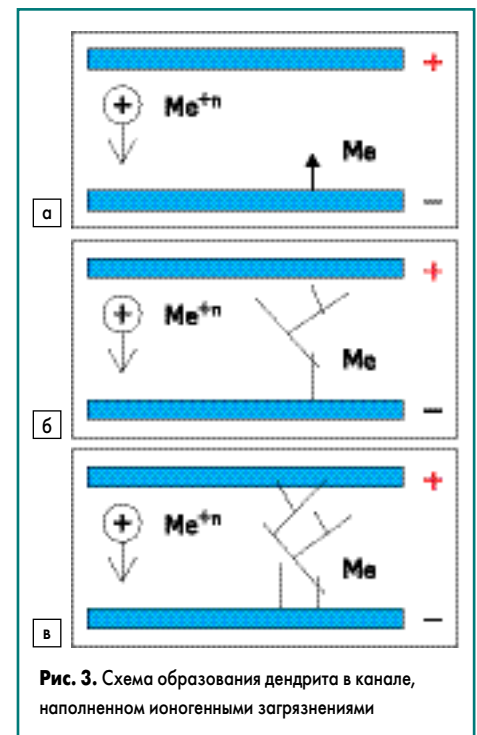


Рис. 3. Схема образования дендрита в канале, наполненном ионогенными загрязнениями

Последовательность роста дендритов хорошо прослеживается на фотографиях (рис. 4).

Рост дендритов наблюдается на проводниках со всеми видами покрытий: Ag, Cu, SnPb, Au, AuPd. Во избежание развития дендритного роста производители контролируют присутствие на конечных изделиях влаги и остатков химических веществ, которые способны растворить металл с образованием ионов, формирующих затем дендриты [8].

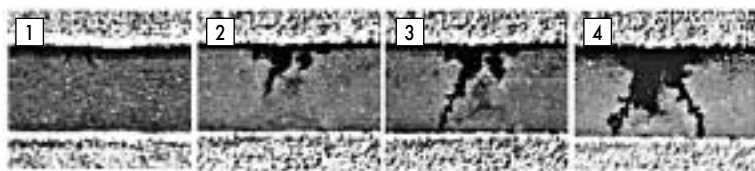


Рис. 4. Стадии роста металлических дендритов: 1 — 2 мин; 2 — 2,5 мин; 3 — 3 мин; 4 — 4 мин

Интерметаллиды

Как известно, интерметаллиды или интерметаллические соединения — это соединения двух или нескольких металлов между собой. Они образуются в результате взаимодействия компонентов при сплавлении, конденсации из пара, а также при реакциях в твердом состоянии вследствие взаимной диффузии (при химико-термической обработке), при распаде пересыщенного твердого раствора одного металла в другом, в результате интенсивной пластической деформации при механическом сплавлении (механоактивации) [9]. По сути, интерметаллид — тонкий пограничный слой взаимопроникновения паяемых металлов друг в друга.

В паяных соединениях интерметаллический слой играет роль механической связки. Однако образование интерметаллидов между оловянным покрытием и материалом основы и их последующее окисление являются прямой причиной ухудшения паяемости. Если толщина оловянного покрытия слишком мала, постоянно растущий слой интерметаллидов поглощает чистое олово, окисляется и ухудшает смачиваемость припоем [9].

Как уже отмечалось, образование интерметаллидов может быть причиной образования «усов» олова.

Подверженность олова к образованию интерметаллидов связана с его структурой, которая имеет объемноцентрированную тетрагональную кристаллическую решетку. Соотношение длины сторон ячейки решетки (c/a) меньше единицы (прямоугольник в поперечном сечении). Такая некубическая структура решетки свидетельствует об анизотропных свойствах металла. Для олова коэффициент температурного расширения и коэффициент самодиффузии больше в направлении более длинной стороны кристаллической ячейки.

Образование интерметаллидов сопровождается появлением так называемых волосных трещин, образованием непрочных паяных соединений, что негативно сказывается на характеристиках изделия.

«Оловянная чума»

«Болезнь» белого олова зависит не столько от совместной эксплуатации олова с какими-либо другими материалами, сколько от его природы.

В конце прошлого века произошел интересный случай: из Голландии в Москву отправили олово по железной дороге. Вышел поезд, груженный брусками белого олова, а привез он лишь серый, ни на что не пригодный поро-

шок. В дороге олово «простудилось», и на него «напала чума» [1]. Это одна из нескольких легендарных историй, когда из-за «оловянной чумы» компании несли экономические потери и даже гибли люди.

В действительности эта «болезнь» — результат перестройки порядка атомов в кристаллическом олове.

Олово может пребывать в двух модификациях: первая — обыкновенное серебристо-белое олово, ковкий металл, который может вырастать и в виде больших монокристаллов. Белое олово образуется при температуре, превышающей $+13,2^{\circ}\text{C}$. Если же температура опускается ниже 13°C , то атомы олова могут перестроиться и образовать кристаллы другой разновидности — хрупкого неметаллического серого олова. Свойства этих двух видов олова значительно отличаются. Плотность белого олова $7,3\text{ г/см}^3$, а серого — $5,8\text{ г/см}^3$. Температурный коэффициент объемного расширения у серого олова в 4 раза больше, чем у белого. Внутренние напряжения, которые возникают в местах контакта разных кристаллических решеток, приводят к тому, что материал трескается и рассыпается в порошок (рис. 5). Образующаяся при этом модификация уже теряет свойства металла и становится полупроводником.



Рис. 5. Олово с 5%-ным содержанием меди после продолжительного нахождения при температуре -18°C

Известно, что и белые, и серые кристаллы состоят из одних и тех же атомов олова. Однако основная причина различия — в расположении атомов в кристаллической решетке. От изменения размеров и форм атомных построек совершенно меняются свойства вещества [1].

Одна модификация переходит в другую тем скорее, чем ниже окружающая температура. При температуре -33°C скорость этого превращения достигает максимума. Если же обдать серое олово кипятком, то от сильного нагревания атомы снова перестроятся, и олово перейдет обратно в белую разновидность.

Среди металлофизиков господствует мнение, что переход белого олова в серое начинается с «заражения»: на поверхность белого олова попадают частицы серого, и механизм их действия аналогичен действию «затравки» при кристаллизации жидкостей. Однако существует мнение, что для заражения «оловянной чумой» непосредственный контакт белого и серого олова не обязателен.

В настоящее время разработаны методы борьбы с ростом интерметаллидов, появлением «усов» олова и «оловянной чумы», благодаря которым можно избежать или уменьшить вероятность их появления.

Было установлено, что различные материалы конформных покрытий могут помочь уменьшить повреждения, вызываемые «усами» олова. Покрытия не предотвращают рост «усов», но исследования показали, что некоторые покрытия замедляют или тормозят их образование. В ряде случаев образовавшиеся «усы» оказываются «запертыми» внутри покрытия, которое предотвращает их развитие, приводящее к коротким замыканиям [5].

Применение недостаточно толстых или прочных покрытий для сдерживания роста «усов» является спорным моментом. Покрытия, которые имеют микроотверстия, в общем и целом, бесполезны, так как они позволяют проникать внутрь влаге. Эта влага создает условия для потенциального роста дендритов, а также обеспечивает канал для образования «усов». «Усы» олова очень устойчивы. Они будут расти под покрытием и, если оно не обладает достаточной прочностью, «усы» могут прорасти через него [5].

Кроме того, теоретически существенным источником сдвигающего напряжения в пленках олова может быть коррозия, и, как следствие, она может вызывать рост «усов». Поэтому необходимо применять меры по предотвращению сильного окисления и конденсации влаги.

Если на покрытие воздействует продолжительное механическое сдвигающее усилие, то риск роста «усов» олова значительно увеличивается. Необходимо провести тщательные испытания, чтобы определить, приведет ли рост «усов» к снижению надежности изделия.

«Оловянная чума» в электронной промышленности — явление достаточно редкое. Даже если применяются покрытия из совершенно чистого металлического олова, то после пайки оно растворяется в припойном сплаве, а при наличии примесей олово уже не подвержено «оловянной чуме». Именно поэтому олово применяется для пайки, и спаянные изделия не разваливаются. В покрытиях выводов компонентов, как правило, не применяется абсолютно чистое олово, к нему обязательно добавляются примеси, даже небольшое количество которых способно избавить от данной проблемы. Если добавить к олову, например, немного висмута, то можно предотвратить «оловянную чуму». Атомы висмута в кристаллической решетке олова мешают перестройке, и белое олово остается металлом и не разрушается даже при низких температурах. Кроме того, средством против «оловянной чумы» стало легирование олова сурьмой,

кобальтом и другими металлами. При этом установлено, что алюминий и цинк, наоборот, способствуют процессу образования «чумы».

Некоторые производители ограничивают срок хранения компонентов с покрытием из чистого олова при пониженных температурах. Эффект «оловянной чумы» также следует учитывать при использовании припоев с высоким содержанием олова. Так как «оловянная чума» сильно сказывается лишь при температурах ниже $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (при температуре около нуля процесс трансформации занимает многие годы), ее влияние на бессвинцовые компоненты на данный момент изучено слабо [10].

Новое покрытие ImmSn

В прошлом возможности использования иммерсионного олова были крайне ограничены еще и потому, что при непосредственном контакте олово с медью-основой образует интерметаллические соединения типа Sn_xCu_y . После осаждения в течение нескольких недель олово полностью модифицируется в интерметаллоид и теряет паяемость. Поэтому производители печатных плат завершали изготовление плат иммерсионным оловянированием только накануне процесса пайки — не более чем за две недели до нее.

Принципиальные изменения в этом покрытии произошли благодаря успехам химиков, открывших существование особых полимеров — органических соединений, обладающих металлической проводимостью [11]. Введение между медью-основой и иммерсионным оловом барьера из органического металла не мешает обмену электронами для протекания реакции замещения, но предотвращает взаимодиффузию меди и олова (рис. 6). Благодаря наличию барьерного подслоя способность к пайке ImmSn (0,5–0,8 мкм) с барьерным подслоем (0,08–0,1 мкм) сохраняется больше года (на экспериментальных образцах — более 8 лет).



Рис. 6. Механизм реакции замещения при наличии барьерного подслоя из органического металла

Органический металл — чисто органическое соединение, не содержащее металлических добавок, проводит электрический ток, имеет потенциал «благородного металла» (серебро), обладает каталитическими свойствами, может быть окислено и восстановлено без видоизменений, полностью не растворимо и может использоваться только в виде дисперсии.

Присутствие органического металла оказывает прямое влияние на структуру последующего осадка иммерсионного олова. Создается

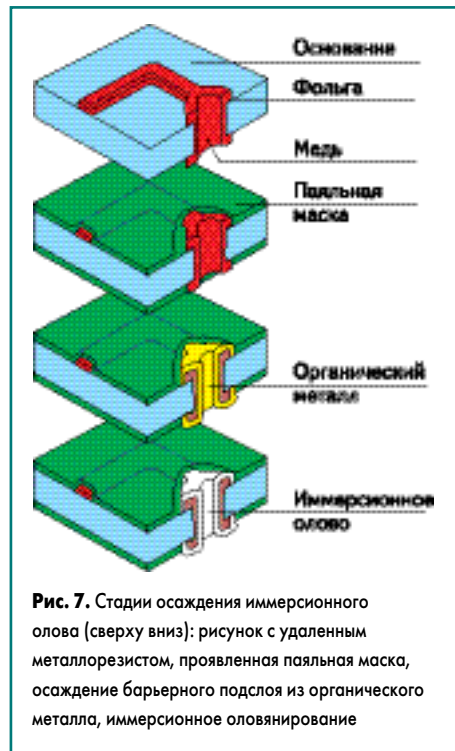


Рис. 7. Стадии осаждения иммерсионного олова (сверху вниз): рисунок с удаленным металлорезистом, проявленная паяльная маска, осаждение барьерного подслоя из органического металла, иммерсионное оловянирование

более совершенная и менее напряженная структура олова, что дает возможность получить более плотную, гладкую поверхность. Это предотвращает также возможность роста самопроизвольных нитевидных кристаллических образований — «усов».

Финишные стадии химических процессов, предельных в [12] (рис. 7):

- металлизация отверстий, нанесение металлорезиста;
 - травление рисунка;
 - удаление металлорезиста;
 - нанесение, экспонирование и проявление паяльной маски;
 - кислая очистка медной поверхности в окнах паяльной маски;
 - микротравление — активация поверхности;
 - осаждение органического металла (30 с);
 - осаждение иммерсионного олова (9 мин).
- Кислый очиститель удаляет окислы с поверхности меди.

Микротравитель на основе серной кислоты и перекиси водорода, химически воздействуя на медную поверхность, создает тонкую шероховатость поверхности, обеспечивающую хорошую адгезию с последующими химическими покрытиями.

Преимущества ImmSn с барьерным подслоем:

- Относительно низкая стоимость процесса осаждения.
- Простота эксплуатации.
- Стабильный процесс.
- Простые анализы.
- Можно использовать как в вертикальном типе оборудования на подвесках или в корзинах, так и в горизонтальном (рис. 8).
- Можно использовать те же паяльные пасты, что и для плат с покрытием HASL.
- Способность к многократной перепайке.
- Плоская поверхность, покрытие подходит для установки компонентов с малым шагом выводов.

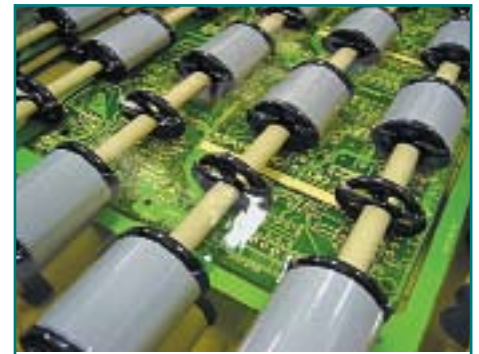


Рис. 8. Осаждение иммерсионного олова на линии горизонтального типа

- Хорошо подходит для ВЧ-плат (не содержит подслоя никеля).
 - Не влияет на размер металлизированных отверстий.
 - Полная совместимость с оловянно-свинцовыми и бессвинцовыми припоями.
 - Хорошие условия для обеспечения беспаечных соединений Press-Fit (впрессовывание штырей-хвостовиков разъемов в металлизированные отверстия плат).
- Недостаток: платы требуют осторожного обращения.

Результаты испытаний

Покрытие ImmSn с подслоем органического металла прошло многочисленные испытания и хорошо закрепилось в производстве печатных плат. Это покрытие используется за рубежом и в России уже около восьми лет. В настоящее время ImmSn с подслоем органического металла внедрено на 14 российских предприятиях и успешно используется. На все растворы, составляющие процесс осаждения иммерсионного олова с подслоем органического металла, написаны российские ТУ, а сам процесс введен в действующий стандарт отрасли ОСТ 107.460092.028-96 «Печатные платы. Технические требования к технологии изготовления» [13].

Были проведены сопоставительные испытания, подтвердившие возможность использования иммерсионного олова с подслоем органического металла наряду с другими известными финишными покрытиями. Образцы для испытаний были профессионально изготовлены по стандартным процессам и требованиям к каждому типу финишного покрытия [14–16].

Для сопоставительных испытаний были выбраны:

- Горячее лужение (HASL) припоем 63%Sn, 37%Pb, 10–15 мкм.
- Иммерсионное олово с барьерным подслоем из органического металла (OM-ImmSn) — подслоем из органического металла толщиной 0,08 мкм, иммерсионное покрытие оловом — 0,5–0,8 мкм.
- Иммерсионное золото Ni/Au (ENIG), Ni — 3–5 мкм, Au — 0,1 мкм.
- Традиционное иммерсионное олово (ImmSn), Sn — 0,8–1,0 мкм.
- Иммерсионное серебрение (ImmAg), Ag — 0,2–0,4 мкм.

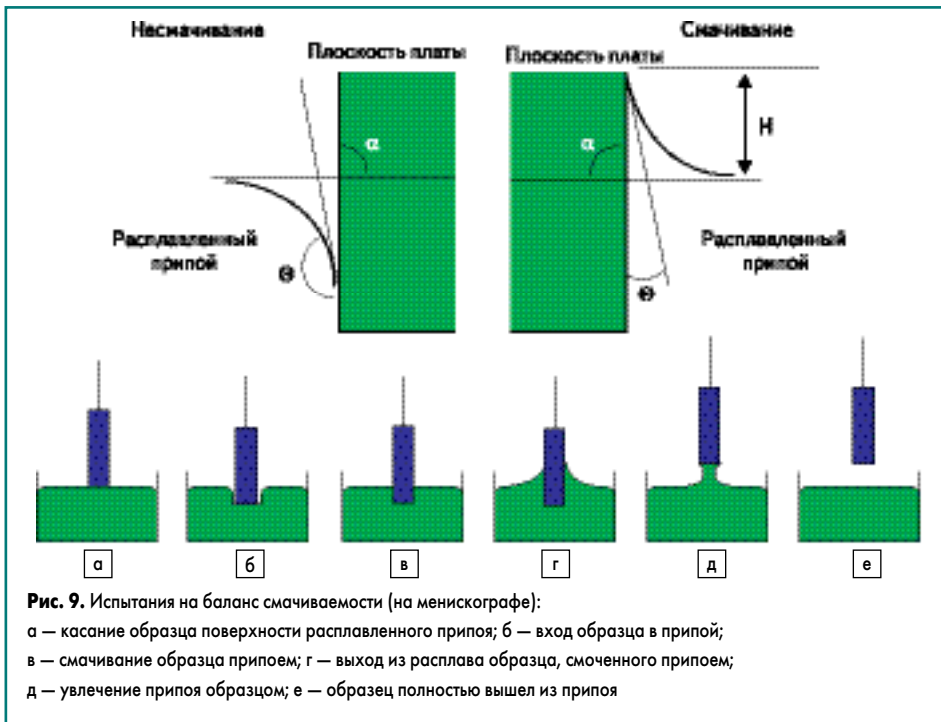


Рис. 9. Испытания на баланс смачиваемости (на менискографе):
 а — касание образца поверхности расплавленного припоя; б — вход образца в припой;
 в — смачивание образца припоём; г — выход из расплава образца, смоченного припоём;
 д — увлечение припоя образцом; е — образец полностью вышел из припоя

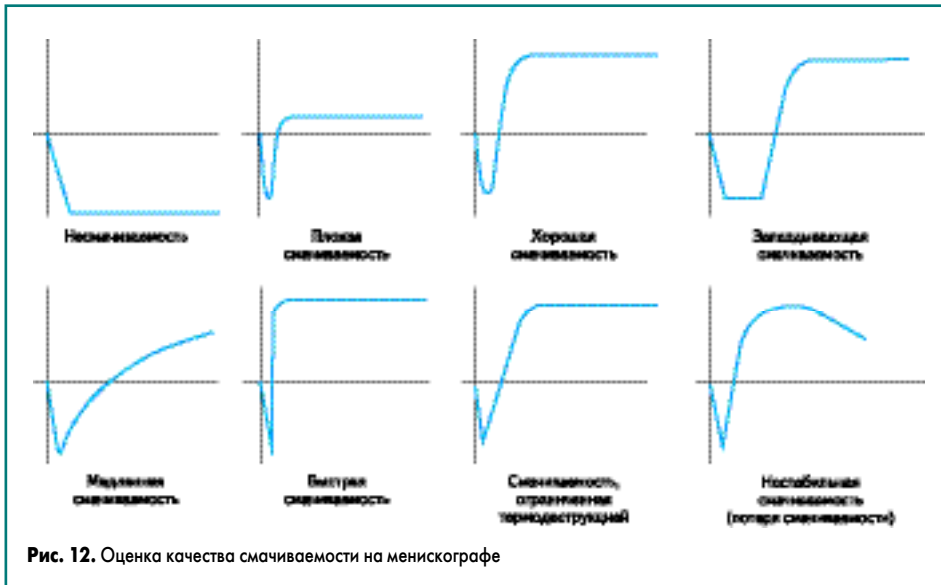


Рис. 12. Оценка качества смачиваемости на менискографе

- Органическое защитное покрытие (OSP — organic solderability preservatives) на основе сложных органических кислот. Толщина покрытия — 0,2–0,5 мкм. Испытания проводились в Trase Labs (США), Ormeson Chemie (Германия) и Tele and Radio Research Institute (Польша) [14–16]. Все финишные покрытия были подвергнуты воздействию следующих одинаковых условий:
- Ускоренное (искусственное) старение в трех средах:
 - атмосфера сухая при 155 °С/4 ч;
 - атмосфера пара/8 ч;
 - атмосфера влажная 85 °С/относительная влажность воздуха 85%/24 ч.
- Определение паяемости:
 - пайка волной припоя;
 - баланс смачиваемости (рис. 9).

Для тестирования применялась ванна с эвтектическим сплавом 63% олова и 37% свинца при температуре 250 °С и слабоактивированным флюсом с низким содержанием сухого остатка. Были выбраны следующие флюсы: для покрытий ENIG — TZ-3/ITR (на основе сложных органических эфиров дикарбоксилида, активированный дикарбоксилидом и органической солью), а для покрытий Sn-Pb HASL,

Таблица 1. Результаты испытаний пайкой волной припоя — степень заполнения отверстий припоём, %

Воздействие	HASL	ENIG	ImmSn	OM-ImmSn	ImmAg	OSP
Исходное состояние	100	100	87	100	95	100
Водяной пар, 8 ч	98	43	91	98	89	79
Сухое тепло, 155 °С/4 ч	95	100	78	100	95	11
Влага, 85 °С/85%	100	96	54	95	88	88
Средние значения	98	85	78	98	92	70



Рис. 10. Схема менискографа



Рис. 11. Количественные оценки качества паяемости, получаемые менискографом

ImmSn и OSP — TN/4A/ITR (на основе сложных органических эфиров дикарбоксилида, активированный смесью дикарбоксилидов).

Для тестирования паяемости использовался соединенный с компьютером менискограф типа МК6А (рис. 10), который в ходе испытаний строил диаграмму, подобную показанной на рис. 11, 12.

Наличие интерметаллидов и окислов на финишном покрытии олова определялось с помощью электрохимического анализатора. Результаты испытаний показаны в таблицах 1–3.

Время смачивания t_z (с) — время от момента первого контакта образца с припоём до момента, когда угол контакта эквивалентен 90°. Максимальная сила смачивания P_{max} (поверхностное натяжение) (мН/м) — измеряемая сила смачивания F_{max} (мН) образца припоём, отнесенная к металлической поверхности образца. Результаты тестирования паяемости представлены в таблице 3.

Результаты тестирования паяемости показали, что:

- Все покрытия обеспечили высокий уровень паяемости, поскольку $P_{max} > 120$ мН/м, $t_z < 2$ с и поверхности покрыты широким, гладким, непрерывным и ярким слоем припоя как в исходном состоянии, так и после ускоренного «старения».
- Исключение составляет покрытие OSP. Оно неустойчиво при длительном высокотемпературном воздействии (155 °С, 4 часа).

Таблица 2. Требования к нормальной паяемости печатных плат по ANSI/J-J-STD-003

Критерий	Требование
Время смачивания, с	2
Максимальная сила смачивания, мН/м	120
Угол смачиваемости	менее 90°

Таблица 3. Результаты тестирования смачиваемости покрытий менискографом (баланс смачиваемости)

Тип покрытия	Образец после обработки	t_z	P_{max}	Угол смачиваемости
Cu	Сразу после очистки	0,69	184	60
Sn-Pb HASL	В исходном состоянии	0,45	244	87
	1 проход через ИК-систему	0,52	288	
	4 ч при 155 °С	0,61	165	83
	Водяной пар	0,79	121	84
	Влага	0,60	152	88
ENIG	В исходном состоянии	0,84	184	57
	1 проход через ИК-систему	0,86	155	
	4 ч при 155 °С	1,86	126	56
	Водяной пар	0,94	148	101
	Влага	1,04	168	65
OM-ImmSn	В исходном состоянии	0,51	251	78
	1 проход через ИК-систему	0,54	218	
	4 ч при 155 °С	0,69	131	77
	Водяной пар	0,94	134	71
	Влага	0,77	148	74
ImmSn	В исходном состоянии	0,51	251	83
	1 проход через ИК-систему	0,54	218	
	4 ч при 155 °С	0,69	131	103
	Водяной пар	0,94	134	84
	Влага	0,77	148	89
ImmAg	В исходном состоянии			69
	1 проход через ИК-систему			
	4 ч при 155 °С			Не смачивается
	Водяной пар			61
	Влага			72
OSP	В исходном состоянии	0,55	266	60
	1 проход через ИК-систему	0,84	246	
	4 ч при 155 °С		-438	Не смачивается
	Водяной пар	0,81	195	47
	Влага	0,55	265	50

После этого воздействия платы, защищенные OSP, полностью потеряли паяемость ($P_{max} = -438$ мН/м).

- В исходном состоянии покрытия HASL (Sn-Pb), ImmSn и OSP продемонстрировали высокий уровень паяемости — выше, чем у покрытий Ni/Au и чистой поверхности меди.
- Естественное и ускоренное старение снижает паяемость всех тестируемых покрытий, однако в разной степени: для покрытий HASL, OM-ImmSn и OSP существует эффект снижения паяемости от зависимости от условий испытаний.
- Решающим оказалось сухое старение для OSP и серебрения (почти полное отсутствие поверхностного натяжения и угол смачиваемости $>120^\circ$).
- Покрытия HASL и OM-ImmSn показали достаточно низкий угол смачиваемости для всех испытаний на старение.
- Покрытие ENIG показало, что угол смачиваемости повышается до 101° после старения в атмосфере пара.

Полученные данные тестирования приводят к следующей иерархии — предпочтительной расстановке покрытий по их способности к пайке:

1. Горячее лужение (HASL-процесс).
2. Иммерсионное олово с барьерным подслоем из органического металла (OM-ImmSn).
3. Иммерсионное золото с подслоем химического никеля (ENIG).
4. Простое иммерсионное олово (ImmSn).
5. Иммерсионное серебрение (ImmAg).
6. Органическое защитное покрытие (OSP).

При рассмотрении результатов испытаний OM-ImmSn становится очевидно, что новая разработка технологии нанесения иммерсионного олова имеет значительные преимущества:

- Качество пайки по этому покрытию аналогично HASL.
- Оно дешевле, чем ENIG.

- Плотная структура, наличие антидиффузионного барьера повышает качество покрытия по сравнению с традиционным иммерсионным оловом.

Наряду с испытаниями на паяемость было определено влияние технологий покрытий на сопротивление изоляции. Для этого были проведены испытания по ANSI/J-J-STD-004, которые показали, что после 96- и 168-часовой выдержки образцов «гребенок» в камере влажности поверхностное сопротивление изоляции для всех покрытий превышало 10^{10} Ом, что на два порядка выше установленных норм.

Прочность паяных соединений на различных финишных покрытиях отличается несущественно. Испытания на сдвиг чип-резистора 1206 после пайки и выдержки при температуре 145 °С в течение 200 ч показали разрушающие усилия в пределах 80–95 Н. Наибольшее разрушающее усилие сдвига было получено для ENIG, однако оно незначительно больше, чем значения, полученные для покрытий HASL и OM-ImmSn.

Заключение

Все исследованные покрытия печатных плат продемонстрировали приемлемый уровень паяемости, требуемый в электронной промышленности, за исключением покрытия OSP, неустойчивого к высокотемпературному воздействию.

В исходном состоянии покрытия Sn-Pb HASL, ImmSn и OSP Enthone Entek Plus имеют сравнимую паяемость, а ENIG характеризуется чуть меньшей паяемостью.

Ускоренное старение снижает паяемость всех покрытий, но не ниже требуемого уровня.

Все исследованные технологии покрытия не снижают поверхностного сопротивления печатных плат.

Прочность на срез паяных соединений более-менее одинакова для всех покрытий.

Финишное покрытие иммерсионное олово с барьерным подслоем из органического металла показало наилучшие результаты испытаний на паяемость. Это позволяет рекомендовать его в качестве приоритетного финишного покрытия для современных конструкций электроники.

Литература

1. Олово — <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D0%BE>
2. Медведев А., Семенов П., Набатов Ю., Шкундина С. Иммерсионное золочение под пайку // Технологии в электронной промышленности. 2010. № 2.
3. Смертина Т. Иммерсионное олово как финишное покрытие. Надежность — прежде всего! // Технологии в электронной промышленности. 2007. № 4.
4. Plague T., Kostic A. D. Ph. D. Senior Consultant, Willcor — klabs.org
5. Romm D. W., Abbott D. C., Grenney S., Khan M. Whisker Evaluation of Tin-Plated Logic Component Leads / Texas Instruments. Application Report SZZA037A. February 2003 — focus.ti.com
6. Smetana J. iNEMI Updates Tin Whisker Recommendations — www.globalsmt.net
7. Медведев А. Монтажные флюсы. Смыть или не смывать? // Компоненты и технологии. 2001. № 4.
8. Рекомендации по технологии отмывки ПУ. ЗАО «Спринг Электроникс» — www.spring-e.ru
9. Интерметаллиды — www.xumuk.ru
10. Основные проблемы чистого олова — www.elinform.ru
11. Химическая энциклопедия. Том 3. Металлы органические. М.: Большая российская энциклопедия, 2003.
12. Шкундина С., Семенов П., Ващук Г. Отраслевым стандартом открыта дорога к использованию новых химических процессов и высококачественных материалов // Производство электроники. 2010. № 1.
13. ОСТ 107.460092.028-96 «Печатные платы. Технические требования к технологии изготовления» (ОАО «Авангард»).
14. Ефимов А., Моравка С. Финишные покрытия контактных площадок печатных плат // Компоненты и технологии. 2003. № 1.
15. Boyd B. Advanced coating technologies for lead-free solders. Specialty Coating Systems. Indianapolis, IN, USA — www.globalsmt.net
16. J-KEM International. Финишные покрытия — www.jkem.se