

Покрытие «никель-золото»

исключительно высокой коррозионной стойкости

Олаф Курц (Olaf Kurtz)

Olaf.Kurtz@atotech.com

Флоренс Лагорс-Брок
(Florence Lagorce-Broc)

Михаэль Данкер
(Michael Danker)

Роберт Рютер (Robert Rüther)

Юрген Бартельмес
(Jürgen Barthelmes)

Перевод: Евгений Чезганов

Evgeniy.Chezganov@atotech.com

Введение

Требования к коррозионной устойчивости в ответственных областях применения, особенно в производстве контактов, постоянно растут, причем попытки стандартизировать их не совсем отвечают потребностям рынка. Например, рассмотрим испытание в азотной кислоте [1], в ходе которого исследуются коррозия и пористость покрытий контактов из золота и платины. По причине агрессивности такого испытания толщина слоя золота должна быть не менее 0,6 мкм. Однако в последнее время цена золота достигла рекордных высот — более \$1000 за унцию [2]. Рост цены золота совпадает с постоянно растущими техническими требованиями и стандартами качества элементов, применяемых в электронной и телекоммуникационной областях, и стоит задуматься над проблемой уменьшения влияния цены драгметалла на цену изделий.

Действительно, попытки уменьшить толщину слоя золота уже предпринимались, кроме того, наблюдается рост заинтересованности в комбинированных покрытиях (например, «палладий-никель») в качестве замены золотого покрытия [3, 4]. Однако свойства золота во многих областях настолько неповторимы, что замена этого металла зачастую может привести лишь к потерям или чрезмерно большим затратам. Уникальность золотого покрытия определяет комбинация отличных свойств коррозионной стойкости, проводимости и термических характеристик, что особенно важно в производстве контактов [5, 6].

Главной задачей приведенной ниже работы стало доказательство сохранения преимуществ покрытия из золота при значительно более тонком его слое.

В статье описан техпроцесс, обеспечивающий осаждение слоя золота толщиной всего 0,3 мкм, когда покрытие осаждают на оптимальной комбинации покрытия «никель/никель-фосфор». Такое сочетание материалов выдерживает испытание в азотной кислоте и при этом обеспечивает высокую коррозионную стойкость. Испытание коррозионной стойкости в азотной кислоте было применено из-за агрессивности и приемлемости в промышленности, однако главным образом из-за увеличенной продолжительности — до 2 часов.

Типичные методы испытаний для определения коррозии

Для облегчения определения степени проявлений коррозии и оценки образцов применяли эталоны [7]. Обычно в лаборатории для определения коррозионной стойкости создают атмосферу в камере искусственного климата. Это обеспечивает возможность постоянного контроля параметров, влажности, температуры и концентрации агрессивного газа или смеси газов (например, диоксида серы, хлора, азотной кислоты и т. п.) [8–10].

Также широко применяются испытания в соляном тумане, особенно испытание «в нейтральном солевом тумане» [11], которое имитирует высокое содержание соли, представленное в морской воде или на поверхности автострад в холодный период года.

Отметим, что характер испытания определяют будущие условия эксплуатации изделий и агрессивность окружающей среды. К примеру, испытания коррозионной стойкости декоративных покрытий (украшения, часы) обычно ограничивают простым окунанием в растворы едких веществ — соляной или азотной кислоты.

Испытание в парах азотной кислоты (NAV)

Стандарт ASTM B-735 говорит об испытании «в парах азотной кислоты», которое применяют для оценки пористости; в этом случае степень коррозии измеряют при помощи микроскопа, по методу подсчета пор на определенной площади поверхности. Условия проведения испытания:

- Температура: 20...25 °С.
- Влажность воздуха: около 55% (не должна превышать 60%).
- Кислый пар, получаемый из реагента азотной кислоты (70%-ное по массе).

Азотную кислоту помещают в сушильную камеру или сушильный шкаф, оставляют примерно на 30 мин, и только после этого там размещают образцы, выбранные для испытания на коррозионную стойкость. Согласно стандарту ASTM продолжительность испытания — 60 мин. при толщине слоя золота до 2 мкм (рис. 1).

Как было упомянуто выше, в нашем случае продолжительность воздействия была продлена до двух часов.

Толщина слоя золота в течение всего испытания составляла 0,3 мкм (гораздо меньше толщины в предыдущих испытаниях). После извлечения из камеры образцы сушили в печи при температуре 80 °С. В процессе исследования пористости применяли микроскоп совместно с программой анализа поверхности Aquinto a4i docu/analysis.

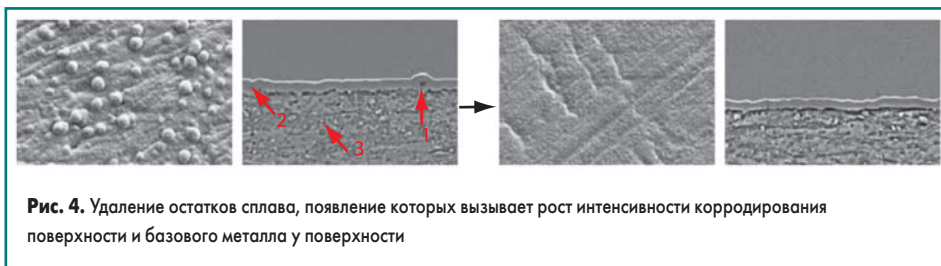
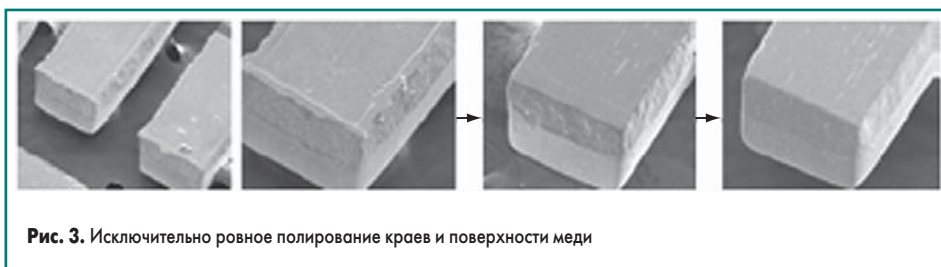
Подсчет числа пор проводился на определенной площади поверхности в зависимости от диаметра каждой поры, при условии, что общая площадь (в процентах), подвергнутая коррозии, соответствует спецификации ASTM.

Gold Thickness, мкм (мин.)	Exposure Time to Nitric Acid Vapor, мин.
<0,6 (<25)	...
0,6 to 2,0 (25 to 80)	60 ± 5
1,8 to 2,5 (75 to 100)	75 ± 5

Рис. 1. Соотношение типичной продолжительности испытаний и толщины слоя золота [2]

	Temp. °C	Components
Step 1	50	Puronon RTR (Soak Cleaning)
Step 2	30	ElectroGlow (Electropolishing)
Step 3	55	Nickelsulphamate HS (Nickel)
Step 4	70	Novoplate HS (Nickel-Phosphorous)
Step 5	30	Aurocor HSC/Aurocor SC/Aurocor HSN (Pre-Gold)
Step 6	RT-60	Aurocor HSC/Aurocor SC/Aurocor HSN (Gold)
Step 7	RT	EXPT Betatec (Au- Posttreatment)

Рис. 2. Последовательность техпроцесса «никель-золото» компании Atotech



По размеру поры были сгруппированы следующим образом:

- < 0,05 мм;
- 0,05–0,12 мм;
- 0,12–0,4 мм;
- > 0,4 мм.

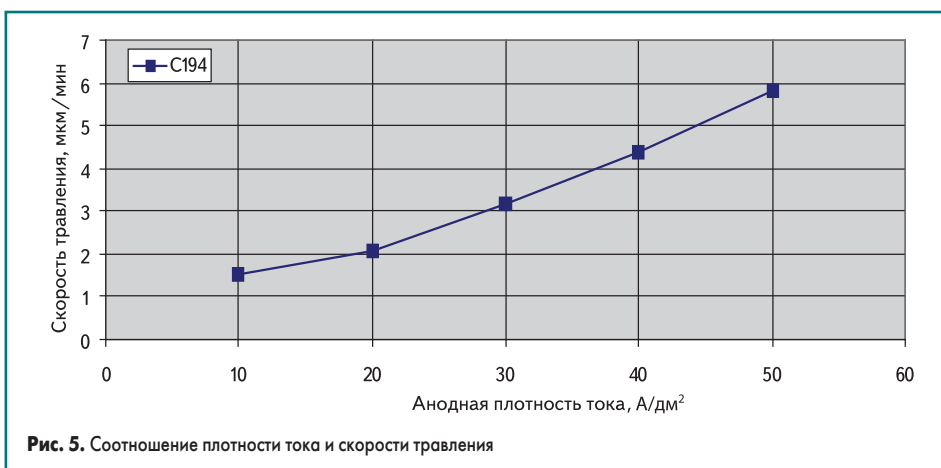
Для каждого образца была установлена площадь для анализа 30 мм², одинаковая для всей серии намеченных измерений.

Описание последовательности процесса подготовки образцов и влияние каждой стадии подготовки на окончательный результат опре-

деления коррозионной стойкости будут представлены далее.

Последовательность техпроцесса осаждения покрытия «никель-золото»

Последовательность технологического процесса должна обеспечивать осаждение покрытия с отличной коррозионной стойкостью, износостойкостью, отличной паяемостью и хорошими механическими свойствами (например, пластичностью и прочностью на излом). Для обеспече-



ния всех этих свойств была применена минимальная финишная толщина слоя золота.

В последовательность техпроцесса входят все традиционные стадии, начиная с предварительной подготовки — электрополировки, за которой следуют электролитическое никелирование и осаждение слоя никель-фосфора, и заканчивая предварительным и основным золочением. Применяемый метод постобработки также должен улучшить свойства коррозионной стойкости покрытия (рис. 2)

Электрополировка

Начальная стадия обработки включает в себя анодную полировку медной основы с целью обеспечения однородной поверхности и минимальной степени пористости (процесс Electro Glow компании Atotech).

На рис. 3 показаны примеры электрополировки медной поверхности.

В результате процесса Electro Glow также удаляются «вредные» включения из сплава, присутствие которых ускоряет коррозию (рис. 4). Примером может послужить сплав С7025 (содержит силициды никеля, что приводит к выделению остатков кремния на поверхности и, следовательно, к значительному усилению процесса коррозии).

Типичные рабочие параметры процесса Electro Glow приведены в таблице.

Процесс электрополировки обеспечивает исключительно линейную среднюю скорость травления, которая зависит от плотности тока (рис. 5).

Исследования необходимы были для определения влияния электрополировки на коррозионную стойкость.

Все испытания проводились согласно требованиям стандарта АСТМ В735-06, со следующими параметрами:

- HNO₃, 70%-ная по массе.
- Продолжительность испытания: 120 мин (стандарт ASTM — 60 мин.).
- Относительная влажность — 55%.
- Температура (Т) — 23 °С.

Применяли контрольную площадь поверхности — 30 мм². Основа — бронза (CuSn₆).

Оптимизированная последовательность процесса проводилась со стадией электрополировки и без нее.

Толщина осажденного слоя никеля из сульфатного электролита (Nickelsulphamate HS) — 1,5 мкм.

Толщина осажденного слоя Au-Co из электролита (Aurocor SC) — 0,3 мкм.

Стадию осаждения покрытия «никель-фосфор» и стадию постобработки пропустили с целью

Таблица. Параметры процесса Electro Glow

Параметр	Оптимальное значение	Рабочее значение
Температура, °С	20–30	20–40
Плотность тока (анодная), А/дм ²	30–40	20–50
Продолжительность окунания, с	5–10	5–90
Перемешивание раствора	+	

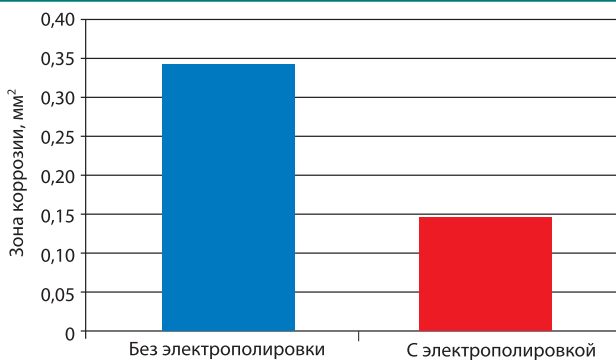


Рис. 6. Влияние электрополировки на коррозионную стойкость согласно испытанию в парах азотной кислоты

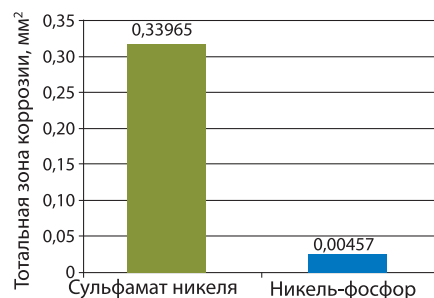


Рис. 8. Сравнение коррозионной стойкости слоев никеля и никель-фосфора

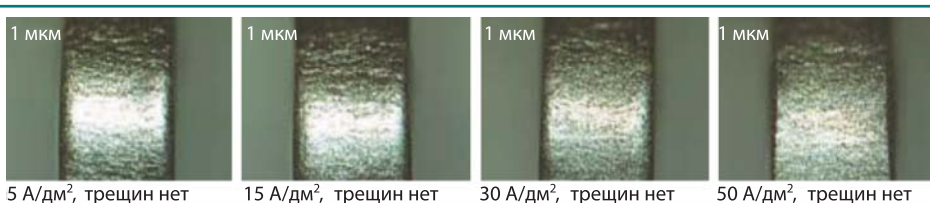


Рис. 7. Результаты испытания на изгиб покрытия Ni толщиной 1 мкм на основу из сплава С194 (радиус изгиба — 250 мкм; толщина основания — 250 мкм; угол изгиба — 90°)

оценки полного эффекта стадии электрополировки. Результаты испытаний подтвердили преимущества применения электрополировки для повышения коррозионной стойкости. Подсчет площади поверхности, подвергнутой коррозии, показан на рис. 6.

Влияние межслоевой комбинации покрытий «никель» и «никель-фосфор»

Прослойка никеля, кроме установления барьера диффузии, должна также содействовать образованию пластичной поверхности финишного покрытия, тем самым обеспечивая низкую степень пористости для защиты основы (например, меди) от коррозии.

В противоположность чистому никелю, покрытие никель-фосфором демонстрирует высокую степень коррозионной устойчивости и износостойкости, однако имеет и недостатки — низкую скорость осаждения и худшую пластичность слоя [12, 13].

Применение комбинации «никель/никель-фосфор» позволяет избежать этих недостатков: при этом объединяется высокая пластичность никеля (из сульфатного раствора) с повышенной коррозионной устойчивостью покрытия «никель-фосфор». Однако это достижимо только при меньшей толщине слоя никель-фосфора.

Результаты испытания на изгиб (рис. 7) показали высокую пластичность покрытия из никеля, полученного из сульфатного электролита, толщиной 1 мкм в широком диапазоне плотностей тока (до 50 А/дм²).

Напомним, что настоящие исследования и испытания проводились с целью повышения коррозионной стойкости, а также оптимизации процесса и изучения влияния покрытия «никель-фосфор» (Novoplate HS).

Изначально, без электрополировки или пост-обработки, вместо слоя никеля толщиной 1,5 мкм применяли электролитическое осаждение слоя никель-фосфора. Эта стадия проводилась не-

посредственно перед осаждением финишного покрытия золотом толщиной 0,3 мкм.

Значительное увеличение коррозионной стойкости продемонстрировано на рис. 8.

По сравнению с покрытием из чистого никеля (сульфатный электролит никелирования) покрытие «никель-фосфор» значительно увеличивает коррозионную стойкость. Попытка применения комбинации чистого Ni

и сплава Ni-P была предпринята с целью получения максимальной выгоды от индивидуальных свойств каждого покрытия. Испытания продолжили для определения минимальной требуемой толщины слоя никель-фосфора.

Как показано на рис. 9, оптимальная толщина слоя никель-фосфора составила 0,1–0,2 мкм.

Цель проведенных далее испытаний и исследований — определение влияния электрополировки (Electro Glow) в комбинации с осаждением слоя никель-фосфора (Novoplate HS).

Выяснилось, что коррозионную стойкость можно значительно повысить, включив в технологический процесс электрополировку и осаждение промежуточного слоя никель-фосфора. Стадии увеличения коррозионной стойкости (после двухчасового испытания в тумане азотной кислоты) представлены на рис. 10.

Подготовленные образцы контактов перед испытаниями коррозионной стойкости под-

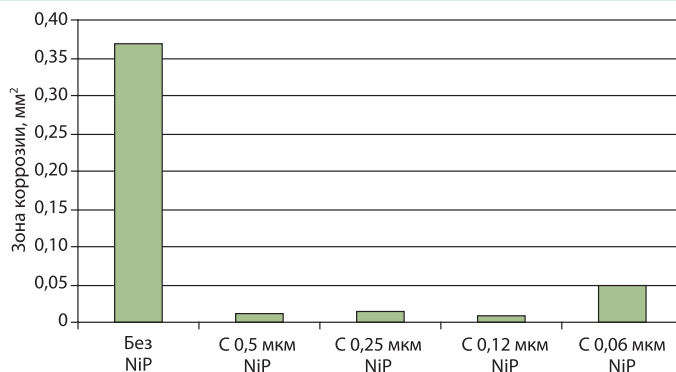


Рис. 9. Коррозионная стойкость при толщине слоя от 0,1 до 0,2 мкм, электролит Novoplate HS

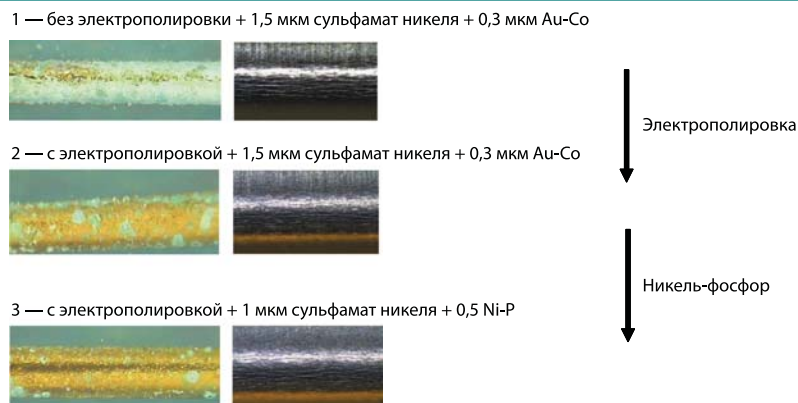
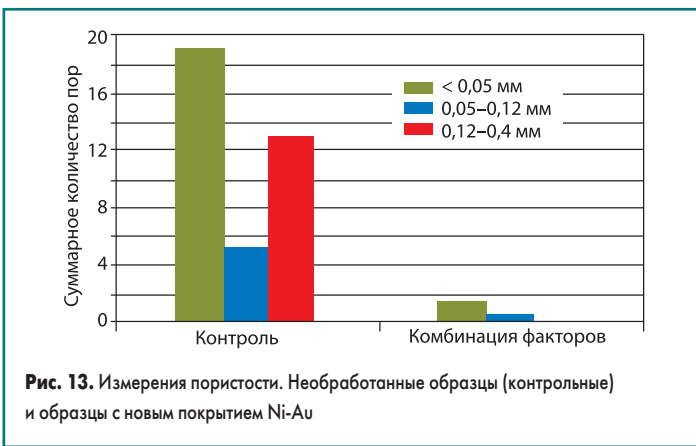
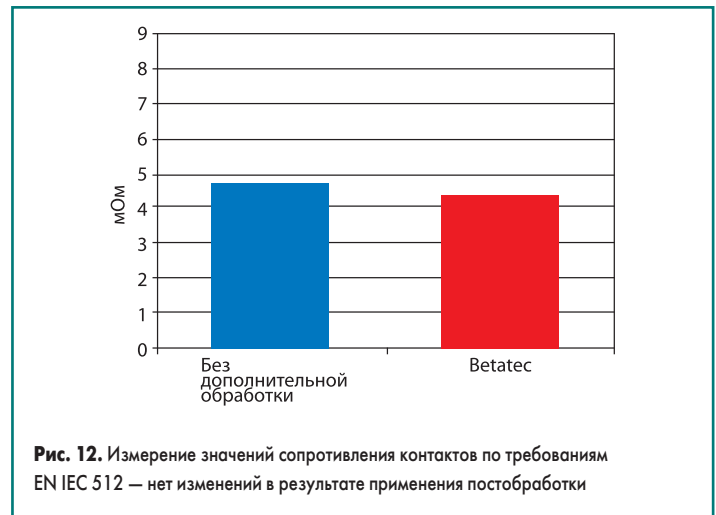
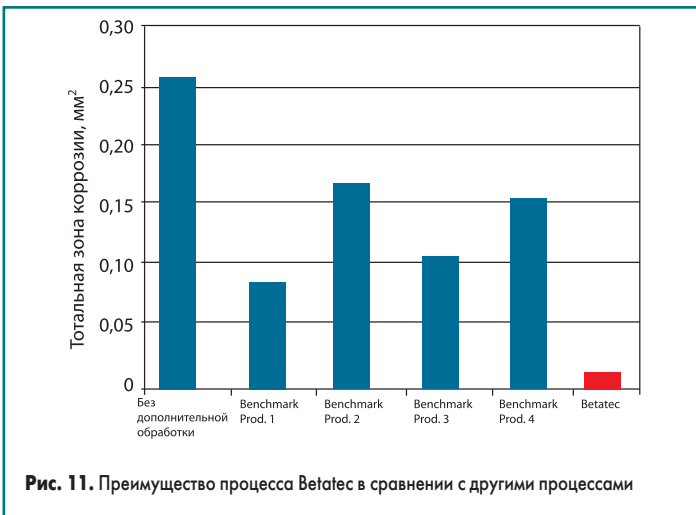


Рис. 10. Постепенное увеличение коррозионной стойкости с применением электрополировки и комбинации «электрополировка + покрытие Ni-P»



вергались изгибу. Первая серия образцов была подготовлена без применения электрополировки и состояла из 1,5 мкм чистого никеля + 0,3 мкм покрытия «золото-кобальт». В слое никеля, после изгиба, отчетливо были видны трещины, в которых после некоторого времени наблюдалась значительная коррозия.

Для второй серии образцов применяли электрополировку и точно такое же покрытие, как и в первой серии. Преимущество от применения электрополировки очевидно, так как значительно уменьшились размеры трещин. Применение электрополировки оказало положительное влияние на пластичность и предотвращение образования трещин внутри слоя никеля.

Третья серия образцов подвергалась и электрополировке, а затем наносилась комбинация двухслойного покрытия (1 мкм Ni / 0,5 мкм Ni-P) перед осаждением финишного слоя Au-Co толщиной 0,3 мкм. Как мы и предполагали, самое значительное улучшение наблюдалось в испытаниях именно этой серии. Повышенная толщина слоя Ni-P до 0,5 мкм применялась для оценки пластичности двухслойного покрытия Ni/Ni-P. Результаты показали хорошую пластичность при применении этой комбинации, включая и стадию электрополировки.

Эффективная постобработка покрытия из золота

Завершал исследования анализ преимуществ водной постобработки (процесс Betatec) с целью дальнейшего увеличения коррозионной стойкости покрытия из золота.

В первой партии образцов стадии электрополировки и осаждения слоя никель-фосфора были пропущены, чтобы облегчить оценку различных применяемых растворов для постобработки.

Отчет по этой серии экспериментов (результаты испытаний в парах азотной кислоты) представлен на рис. 11. Во всех случаях толщина слоев никель-фосфора и золота была одинаковой (1,5 и 0,3 мкм соответственно). Дополнительно примененные процессы ингибирования коррозии обозначены как Benchmark 1–4.

Измерения коррозионной стойкости контактов позволили определить, что включение стадии постобработки не несет отрицательного воздействия на результирующие значения сопротивления контактов.

Также, исходя из графика, показанного на рис. 12, можно сделать вывод, что при применении постобработки по процессу Betatec не происходит значимого изменения сопротивления контактов.

Обобщая приведенный выше материал, можно констатировать, что проведенное исследование по повышению коррозионной стойкости заключалось в определении влияния электрополировки (процесс Electro Glow) в комбинации с осаждением слоя никель-фосфора (процесс Novoplate HS) и постобработки (процесс Betatec). Была проведена оценка всей системы (электрополировка, промежуточный слой никель-фосфора и финишная постобработка).

Толщина осажденных слоев:

- никель: 1,3 мкм;
- никель-фосфор: 0,2 мкм;
- золото-кобальт: 0,3 мкм.

Электрополировка — 30 с в анодном режиме (30 А/дм² при температуре 30 °С). Постобработка — окунание продолжительностью в несколько секунд.

Результаты испытаний показали значительное увеличение коррозионной стойкости (на несколько порядков) по отношению как к количеству пор (рис. 13), так и к площади поверхности коррозии (рис. 14). Не наблюдалось признаков коррозии после испытания продолжительностью 120 минут.

На рис. 15 показаны контакты, подготовленные и испытанные в промышленных условиях. Эти контакты также подвергались продолжительному испытанию в тумане азотной кислоты и подтверждают результаты лабораторных исследований.

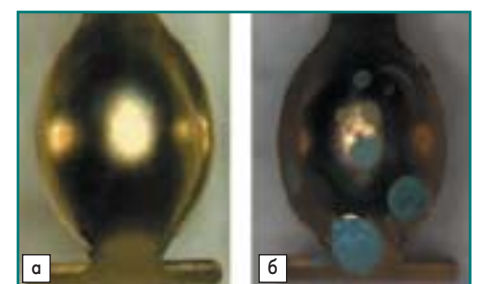


Рис. 15. Контакты после испытания продолжительностью 120 мин в парах азотной кислоты (толщина слоя золота — 0,3 мкм: а) новый процесс — нет признаков коррозии; б) обычный процесс осаждения покрытия. Толщина слоя золота в обоих случаях — 0,3 мкм

Выводы

Проведенное исследование показало, что дополнительная обработка гальванического покрытия с применением электрополировки, никелирования, осаждения слоя никель-фосфора и постобработки значительно повышает коррозионную стойкость покрытия. Толщина промежуточного слоя никель-фосфора была оптимизирована для обеспечения удовлетворительной пластичности и скорости осаждения и сохранения максимальной коррозионной стойкости. Исследования показали, что применение полностью оптимизированной системы осаждения покрытия «никель-золото» позволяет уменьшить толщину слоя золота до 0,3 мкм. Изделия с таким покрытием выдерживают самые суровые испытания в парах азотной

кислоты, при этом в два раза превышаются требования стандарта ASTM B 735-06. ■

Литература

1. ASTM B 735-06. Standard Test Method for Porosity in Gold Coatings on Metal Substrates by Nitric Acid Vapor.
2. KITCO Precious Metals, Historical Data and Charts: <http://www.kitco.com/charts/>
3. Kurtz O., Lam P., Barthelmes J. New Approaches to Palladium-Nickel and Palladium Plating for the Semiconductor & Connector Industry SF China 2006.
4. Kurtz O., Barthelmes J., Rüter R. Die Abscheidung von Palladium-Nickel-Legierungen aus chloridfreien Elektrolyten (Plating of Palladium-Nickel Alloys from Chloride-free Electrolytes) // Galvanotechnik. 03.2008.
5. Reid F. H., Goldie W. Gold Plating Technology Amer Electroplaters Soc. 3rd Rep edition. June 1987.
6. Kaiser H. Edelmetallschichten (Precious Metal Coatings). Leuze Verlag, 2002.
7. Corrosion — Understanding The Basics. ASM International, ISBN 0-87170-641-5, 2000.
8. DIN EN ISO 7384, Corrosion Test in Artificial Atmosphere — General Requirements.
9. ASTM G 87-02, Standard Practice for Conducting Moist SO₂ Tests.
10. ASTM & 60-01, Standard Practice for Conducting Cyclic Humidity Exposures.
11. ASTM B 117, Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.
12. Kanani N. Galvanotechnik (Galvanizing). Carl Hanser Verlag, ISBN 3-446-21024-5, 2000.
13. Riedel W. Funktionelle chemische Vernickelung (Functional chemical nickel plating). Eugen G. Leuze Verlag, 1989.