

К вопросу технологии нанесения защитного ENIG-покрытия на ПП

С развитием на российских предприятиях технологий поверхностного монтажа электронных компонентов все большее внимание при изготовлении печатных плат (ПП) уделяется финишным покрытиям, наносимым на различные элементы печатного рисунка.

Эти покрытия защищают поверхность медных проводников от окисления и обеспечивают требуемые условия для сварки и пайки электронных компонентов. Данная статья посвящена технологии нанесения защитного ENIG-покрытия на ПП.

Александр Зайцев

technology@cpta.ru

Глеб Гаврилин

chemnikel@yandex.ru

Валерий Зоткин

head@cpta.ru

Константин Смирнов

npp-semm@yandex.ru

Применяемые при производстве ПП защитные покрытия должны обеспечивать:

- хорошую смачиваемость припоем поверхности;
- сохранение способности к пайке и сварке длительное время (до 6 месяцев);
- сохранение прочности пайки и сварки в процессе эксплуатации готового изделия.

В настоящее время применяются следующие технологии бестоковых защитных покрытий:

- HASL — процесс горячего облуживания плат с последующим выравниванием расплава струями горячего воздуха;
- ENIG — процесс нанесения на медную фольгу подслоя из химического никеля (~4–5 мкм) и поверх него слоя тонкой пленки иммерсионного золота (~0,05–0,2 мкм);
- ImSn — процесс покрытия иммерсионным оловом.

Производители ПП в РФ, работающие с технологией ENIG, используют, как правило, импортные растворы и оборудование по типовой схеме:

1. Кислая очистка заготовки ПП.
2. Микродраление.
3. Активация.
4. Химическое осаждение никеля.
5. Иммерсионное золочение.

Практика нанесения ENIG показала, что химическое никелевое покрытие достаточно быстро теряет способность к пайке по двум причинам:

- низкая адгезия покрытия никель-фосфор к медной подложке, когда паяное соединение отрывается по границе медь-никель. Чаще всего низкая адгезия связана с некачественной обработкой поверхности или недостаточной ее промывкой после предшествующих химическому никелированию операций;
- плохая смачиваемость припоем поверхности покрытия никель-фосфор и ухудшение этой характеристики со временем из-за изменения свойств поверхности. Внешне поверхность темнеет, из-за чего явление получило название «черный никель», или «черная контактная площадка» [3].

Причиной «черного никеля» и, как следствие, ухудшения паяемости считается смесь фосфидов никеля, выпадающая отдельной фазой на поверхности покрытия.

Мы считаем данный механизм маловероятным. Так, для образования фосфидов никеля содержание фосфора в покрытии никель-фосфор должно быть меньше 8% [2]. Если фосфора больше, то фосфиды не образуются, а фосфор создает с никелем твердый раствор. Следовательно, и фосфида никеля на поверхности может образоваться не больше 8%. Если бы дело было в нем, то паяемость ухудшилась бы на такие же 8%, поскольку фосфид никеля размещен равномерно и в объеме, и на поверхности покрытия. Мы же наблюдаем практически блокировку поверхности.

Известно, что сразу после осаждения покрытие паяется приемлемо. Однако с течением времени способность к пайке теряется и через 6 месяцев сводится к нулю, на что ссылается стандарт IPC-4552 [4]. Из этого следует, что либо фосфид никеля образуется не сразу при осаждении и за 6 месяцев две твердые фазы (никель и фосфор) каким-то образом вступают в реакцию, либо фосфид никеля образуется сразу при осаждении. Но тогда он должен целенаправленно диффундировать из объема покрытия к поверхности и полностью перекрыть ее. Энергия активации реакции образования фосфида никеля довольно высокая. На практике фосфид никеля в покрытии возникает при температуре не менее 300 °С. То есть при температуре хранения это невозможно. А его диффузия невозможна термодинамически, так как положение на поверхности покрытия не является энергетически более выгодным, чем в объеме.

Есть и другая гипотеза, которая видит причину черной контактной площадки в коррозии никеля, спровоцированной межкристаллитными прослойками. При этом веществом прослойки называется фосфор. Но в чистом виде фосфор в покрытии может существовать только в твердом растворе с никелем. В межкристаллитном пространстве фосфор как отдельная фаза может присутствовать только в виде интерметаллидов Ni_2P и Ni_3P , которые не только не являются причиной зарождения очагов коррозии, но и обладают выраженным антикоррозионным действием [1].

При испытании коррозионной стойкости Гутцайт и Мапп обнаружили интересную особенность в поведении покрытия. Появляющиеся на поверхности пятна ржавчины не распространяются по поверх-

ности даже при длительной выдержке образца в коррозионной среде. А значит, механизм распространения коррозии от центров зарождения в случае химического никелирования не соответствует действительности [1].

На наш взгляд, потемнение покрытия и ухудшение его паяемости связано с тем, что на поверхности образуется оксид никеля, который и препятствует смачиваемости поверхности припоем и, как следствие, пайке. Но окисление происходит равномерно по всей поверхности по причине его микрокристаллической структуры при малом (меньше 8%) содержании фосфора. И то, что со временем паяемость ухудшается, свидетельствует в пользу именно этого механизма. Что касается защитного золотого покрытия, то хорошо известно свойство газов диффундировать в металлы. Например, диффузия водорода в металлы (наводороживание) — распространенный побочный эффект электрохимического никелирования, приводящий к хрупкости стали подложки. Таким образом, монослой золота, которым никель защищен от воздействия среды, серьезным препятствием не является, хотя и замедляет процесс окисления.

Если наше предположение об оксидной пленке верно, то в образцах со свежим покрытием количественный анализ не должен показать сколько-нибудь значимое присутствие кислорода. Тогда как в образцах, пролежавших несколько месяцев, кислород должен присутствовать количественно. И без защитного слоя золота процесс потемнения покрытия должен занять гораздо меньше 6 месяцев.

Для подтверждения гипотезы было покрыто 28 медных образцов из электролита химического никелирования (ГОСТ 9.303-84), четыре из которых подверглись рентгенофлуоресцентному анализу (РФА) сразу после покрытия, и далее анализировались по четыре образца каждые две недели.

РФА является элементным анализом. Он не показывает наличия того или иного соединения, но позволяет качественно обнаружить и количественно определить элементный состав вещества. В таблице 1 приведены результаты анализа.

Таблица 1. Результаты анализа РФА

| Недели | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
|-------------|---|------|------|------|------|-------|-------|
| Кислород, % | 0 | 5,82 | 8,24 | 10,1 | 11,9 | 13,03 | 13,11 |

В первой партии образцов кислород практически отсутствует, тогда как в остальных партиях кислород присутствует количественно и его содержание увеличивается с течением времени, а значит, поверхность подвергается окислению.

После проведенного исследования наша задача свелась к выбору электролита химического никелирования, который позволяет осаждать сплав никель-фосфор, минимально подверженный окислению. Известно, что наиболее высокая коррозионная стойкость покрытия никель-фосфор достигается, когда оно аморфно. То есть не обладает кристаллической структурой и, следовательно, малейшей разностью потенциалов поверхности. Окисления никеля не происходит, так как на изопотенциальной поверхности отсутствует электрохимическая предпосылка коррозии.

Фосфор в покрытии никель-фосфор является аморфизатором, но в строго определенном интервале концентраций: 8–16%. Значит, требовался электролит, обеспечивающий покрытие с содержанием фосфора 8–16% и поддерживающий это соотношение на всем протяжении эксплуатации.

Это позволило отсеять растворы химического никелирования в ТИ к которым указывалось другое содержание фосфора. Не подходили и такие, где интервал содержания фосфора проходил через 8% (например, 5–9%), поскольку с каждой корректировкой такого раствора содержание фосфора в покрытии падает. И если первые ПП паяются нормально, то последующие (после снижения фосфора меньше 8%) окисляются все быстрее и смачиваемость поверхности падает.

Учитывались также технологические характеристики электролитов химического никелирования, а именно:

- срок службы до замены (он оценивался в количестве никеля, осаждаемого из 1 л раствора с учетом корректировок);
- стабильность раствора (электролит должен быть устойчив к перегреву и не допускать реакцию в объеме, «саморазряд» или «шлам»);
- обладать технологически приемлемой скоростью (не менее 20–25 мкм/ч).

После тщательного анализа предлагаемых электролитов был выбран электролит отечественного производства НСА-10 со следующими заявленными параметрами осаждения (табл. 2).

Таблица 2. Параметры осаждения электролита НСА-10

| Наименование параметров | Значение |
|---------------------------|----------|
| Никель (по металлу), г/л | 5,1–5,3 |
| pH раствора | 4,7–4,8 |
| Температура раствора, °С | 93–97 |
| Скорость осаждения, мкм/ч | 25 |

Была покрыта опытная партия ПП, которые в течение полугода с интервалом в месяц проходили испытания на паяемость и подвергались рентгенофлуоресцентному анализу (РФА).

С течением времени ухудшение паяемости не происходило. РФА определил 10%-ное содержание фосфора в покрытии и не показал увеличение количества кислорода на поверхности, что подтвердило нашу гипотезу об окислении никелевого покрытия с содержанием фосфора меньше 8% и его резистентности к окислению при содержании фосфора больше 8%.

Адгезионные свойства покрытия определялись испытанием на отрыв с помощью скотча (IPC-4552). Ни на одном из образцов не наблюдалось отрыва по границе медь-никель.

В процессе внедрения и эксплуатации электролит НСА-10 показал следующие параметры:

- устойчивое содержание фосфора: 10%^{±0,25%} в покрытии;
- скорость осаждения: 25 мкм/ч (при 95 °С);
- высокая стабильность раствора вплоть до температуры его кипения;
- длительный срок службы (осаждение из 1 л раствора до 30 г никеля);
- возможность корректировки раствора по площади покрываемой поверхности, то есть без анализа состава раствора.

Литература

1. Горбунова К. М. Физико-химические основы процесса химического никелирования. Наука, 1964.
2. Шалкаускас М. И., Вашкялис А. И. Химическая металлизация пластмасс. 3-е издание, перераб. Л.: Химия, 1985.
3. Финишные покрытия печатных плат. Элинформ, 2007. http://www.elinform.ru/articles_68.htm
4. Sam P. Tech tips... Black Pad/Empfasis. October, 2007.