

УДК 621.357.7

А.А. Хмыль, проф., д-р техн. наук; В.К. Василец, Л.К. Кушнер;
И.И. Кузьмар, канд. техн. наук (БГУИР, г. Минск)

ФОРМИРОВАНИЕ БЕССВИНЦОВЫХ ПОКРЫТИЙ ПОД ПАЙКУ НА ОСНОВЕ ОЛОВА

В настоящее время одной из актуальных проблем радиоэлектроники остается разработка материалов под пайку, не содержащих свинец. Переход на бессвинцовые технологии – достаточно сложная научная и техническая задача. Необходимо проведение испытаний бессвинцовых паяных соединений на прочность, коррозионную стойкость, совместимость с другими материалами. Некоторые производители в покрытиях контактных площадок печатных плат и выводов компонентов с переходом на бессвинцовую технологию стали применять чистое олово. Однако, при его использовании возникает ряд других проблем, связанных прежде всего со свойствами данного материала, влияющими на надежность и работоспособность оборудования в жестких условиях. В частности, олово быстро теряет способность к пайке, склонно к образованию нитевидных кристаллов, так называемых «усов», и подвержено аллотропическим превращениям при низких температурах («оловянной чуме»).

Известно, что легирование олова позволяет обеспечить требуемые характеристики готовых изделий по хранению и смачиваемости [1]. Сплавы олова имеют сравнительно низкую температуру плавления, хорошо паяются, обеспечивают высокую коррозионную стойкость изделий в различных климатических условиях. Кроме того эти сплавы не разрушаются под воздействием низкой температуры, меньше подвержены самопроизвольному росту «усов» олова.

В данной работе в качестве альтернативы Sn-Pb рассмотрены покрытия сплавами на основе олова: Sn-Ag, Sn-Cu, Sn-Bi и Sn-Ag-Cu. Состав раствора для электроосаждения сплава Sn-Ag: 43 г/л SnSO₄, 1,7 г/л AgNO₃, 196 г/л H₂SO₄, 15,2 г/л CS(NH₂)₂, 2 г/л ЦКН-32, 8 г/л неонола АФ-9-10. Состав электролита для получения покрытия сплавом Sn-Cu: 43 г/л SnSO₄, 10 г/л CuSO₄*5H₂O, 196 г/л H₂SO₄, 15,2 г/л CS(NH₂)₂, 8 г/л неонола АФ-9-10, 2 г/л ЦКН-32. Покрытие сплавом Sn-Bi получали гальваническим путем из электролита состава: 55 г/л SnSO₄, 1,5 г/л Bi(NO₃)₃*5H₂O, 140 г/л H₂SO₄, 8 г/л неонола АФ-9-10, 2 г/л ЦКН-32. Температура электролитов – 18–25 °С. Исследование состава покрытий проводили методом РФА на спектрометре ElvaX.

При формировании покрытия сплавом Sn-Ag на постоянном токе установлено, что при низкой плотности тока (0,3 А/дм²) покрытие

имеет губчатую структуру (рисунок 1). С повышением плотности тока наблюдается формирование неравномерной по величине зерна микроструктуры. Образование различных по размерам кристаллитов, вероятно, связано с тем, что низкая плотность тока не может вызвать появление достаточно большого числа центров кристаллизации и не обеспечивает равномерный рост одновременно всех кристаллических зародышей. Только отдельные кристаллиты беспрепятственно растут в направлении, тангенциальном плоскости подложки. Повышение катодной плотности тока приводит к появлению большего числа центров кристаллизации, их быстрому и относительно равномерному росту как в тангенциальном, так и в нормальном направлении к поверхности подложки. Но так как возможности для роста кристаллов в тангенциальном направлении ограничены ввиду препятствий со стороны соседних растущих кристаллов, то их развитие происходит преимущественно в перпендикулярном направлении к поверхности подложки. В результате появляется сравнительно мелкозернистая структура, но тоже неравномерная. Размер кристаллитов – 5–13,6 мкм.

Повышение катодной плотности тока от 0,3 до 2,0 А/дм² приводит к снижению содержания серебра в осадке от 4,37 до 0,57 масс.% как более электроположительного компонента.

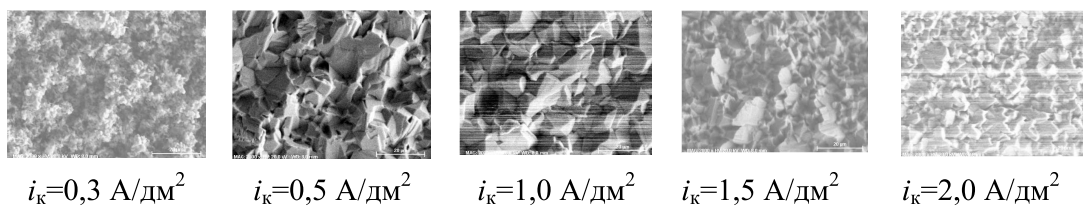


Рисунок 1 – Микрорельеф поверхности покрытий сплавом Sn-Ag

Микрорельеф поверхности и состав осадка оказывают непосредственное влияние на функциональные свойства покрытий. Как представлено в таблице 1, с повышением плотности тока значение контактного электросопротивления R_k падает с 2,84 до 1,51 мОм с незначительным последующим увеличением. Эта зависимость обусловлена изменением шероховатости поверхности. Наименьшее контактное электросопротивление имеют покрытия, полученные при плотностях тока 1,0 А/дм² и 1,5 А/дм². Аналогична ситуация и со смачиваемостью осадков бессвинцовым припоем SAC305. Наилучший показатель коэффициента растекания припоя $K_p=94\%$ был достигнут при $i_k=1,5$ А/дм². Скорость саморастворения покрытия i_c минимальна при этом же значении плотности тока.

Таблица 1 - Свойства покрытий сплавом Sn-Ag

Режим электролиза	Ag, масс. %	R_k , мОм	K_p , % (SAC305)	i_c , г/ч*м ²
$i_k=0,3$ А/дм ²	4,37	2,84	82,50	0,0651
$i_k=0,5$ А/дм ²	2,13	1,87	85,15	0,0599
$i_k=1,0$ А/дм ²	1,11	1,51	89,28	0,0443
$i_k=1,5$ А/дм ²	0,62	1,66	94,00	0,0234
$i_k=2,0$ А/дм ²	0,57	1,97	92,12	0,0573

Таким образом, наиболее предпочтительным является электроосаждение сплава олово-серебро при катодной плотности тока 1,5 А/дм². Микроструктура поверхности сплава Sn_{0,62}Ag мелкокристаллическая, $R_k=1,66$ мОм, $K_p=94$ %, $i_c=0,0234$ г/ч*м².

Высокими функциональными свойствами отличается и свежесосажденное покрытие сплавом Sn-Cu (таблица 2, рисунок 2). Оптимальная плотность тока для осаждения сплава Sn_{3,23}Cu также составляет 1,5 А/дм² ($K_p=94,74$ %, $R_k=1,88$ мОм).

Таблица 2 - Свойства покрытий сплавом Sn-Cu

Режим электролиза	Cu, масс. %	R_k , мОм	K_p , % (SAC305)
$i_k=0,3$ А/дм ²	-	1,82	83,16
$i_k=0,5$ А/дм ²	-	2,19	82,69
$i_k=1,0$ А/дм ²	3,21	3,32	87,72
$i_k=1,5$ А/дм ²	3,23	1,88	94,74
$i_k=2,0$ А/дм ²	-	1,60	94,74

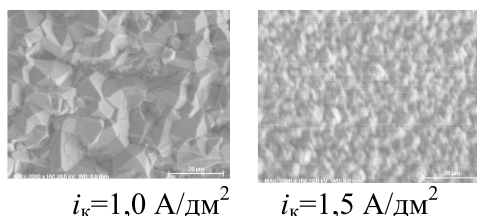


Рисунок 2 – Микрорельеф поверхности покрытий сплавом Sn-Cu

В таблице 3 представлены результаты измерения функциональных свойств покрытий сплавом Sn-Bi. Видно, что контактное электросопротивление растет с повышением плотности тока от 1,53 до 3,06 мОм, что обусловлено изменением шероховатости поверхности, а затем при дальнейшем повышении тока начинает падать, что также связано с изменением микроструктуры (рис. 3). Коэффициент растекания припоя для свежесосажденных образцов составляет 83,49-96,06 %, что соответствует показателю хорошей склонности к пайке.

В связи с тем, что висмут осаждается на предельном диффузионном токе, содержание его в сплаве возрастает с увеличением плот-

ности тока от 0,08 ($i_k=0,5$ А/дм²) до 0,82 масс.% ($i_k=2,5$ А/дм²), снижаясь до 0,62 масс.% при $i_k=3,0$ А/дм².

Таблица 3 – Свойства покрытий сплавом Sn-Bi

Режим электролиза	Bi, масс.%	R_k , МОм	K_p , % (ПОС-61)
$i_k=0,5$ А/дм ²	0,08	1,53	95,28
$i_k=1,0$ А/дм ²	0,09	2,21	96,06
$i_k=1,5$ А/дм ²	-	2,81	93,76
$i_k=2,0$ А/дм ²	0,23	3,06	86,12
$i_k=2,5$ А/дм ²	0,82	2,29	85,63
$i_k=3,0$ А/дм ²	0,62	2,10	83,49

Размер зерна осадков, сформированных на постоянном токе, с ростом плотности тока уменьшается от $\approx 5,8$ мкм при $i_k=0,5$ А/дм² до $\approx 2,5$ -5 мкм при $i_k=2,5$ А/дм². При плотности тока выше 2,0 А/дм² на поверхности покрытий наблюдается пitting.

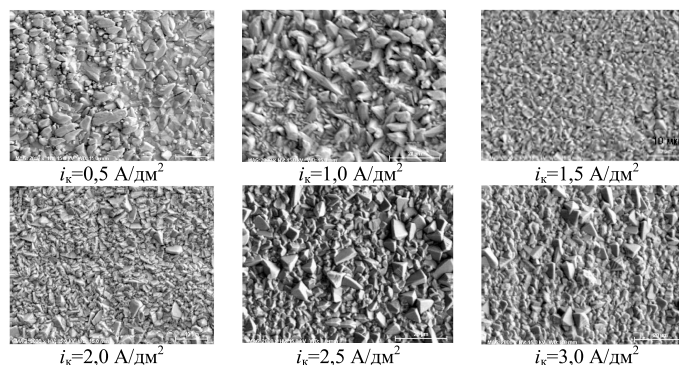


Рисунок 3 – Микрорельеф поверхности покрытий сплавом Sn-Bi

Проводятся предварительные исследования процесса формирования тройного сплава Sn-Ag-Cu из электролита, содержащего пирофосфаты меди, олова и калия, а также дицианоаргентат серебра. Установлено, что состав и свойства покрытия зависят от количественного соотношения компонентов электролита и параметров электролиза.

ЛИТЕРАТУРА

1 Лапина, Л.Н. Применение электролитических сплавов в технологии изготовления электронной техники. Серия: «Материалы» / Лапина Л.Н., Попова Г.Е., Трубочева Г.А. вып. 6(745), М.: ЦНИИ «Электроника», 19