

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОЛОВА

Виктория Василец

Владимир Ланин

Александр Хмыль

Повышение качества гальванических покрытий сплавом олово-висмут достигнуто за счет осаждения на периодических токах и ультразвуковой активации процесса. Применение периодического тока приводит к измельчению структуры, повышению способности к пайке и снижению удельного электрического сопротивления покрытий. УЗ активация электролиза способствует увеличению скорости обновления электролита у поверхности катода, повышает катодный выход металла по току и предельную плотность тока.

Методы и устройства активации гальванического осаждения

В производстве изделий электроники широко применяются функциональные покрытия, обеспечивающие комплекс физико-химических, электрофизических и технологических свойств материалов и деталей. Наряду с общими требованиями к гальваническим покрытиям, такими как механическая прочность, беспористость, стойкость к атмосферным и коррозионным воздействиям, предъявляются жесткие требования к их электрофизическим параметрам: удельному и контактному сопротивлению, стабильности этих параметров в условиях эксплуатации, а также к технологическим свойствам покрытий, обеспечивающих свариваемость и паяемость [1].

В настоящее время актуальной проблемой электроники является разработка материалов под пайку, не содержащих свинец. В соответствии с директивами Restriction of Hazardous Substances (RoHS) и RoHS2 в Евросоюзе запрещено в законодательном порядке применение ряда опасных материалов, в том числе свинца в изделиях, используемых в производстве электронной аппаратуры [2]. Большинство технологически развитых стран мира поддержало требования RoHS, и теперь на рынок поступают компоненты, ориентированные на бессвинцовые технологии.

Одним из возможных альтернативных материалов для замены оловянно-свинцовых припоев и покрытий является гальванический сплав олово-висмут. Однако и он нуждается в усовершенствовании своих свойств. Одним из способов повышения свойств гальванических покрытий является изменение электрического режима питания ванны во время электролиза (нестационарный электролиз) [3–4].

Перспективным направлением улучшения качества функциональных покрытий является осаждение их на периодическом токе. Применение периодических токов позволяет оперативно управлять технологией формирования толщины покрытия, снизить количество включаемых примесей и пор, повысить плотность и износостойкость покрытий. Главные особенности импульсного электролиза:

- высокие мгновенные плотности тока увеличивают скорость осаждения и ускоряют процесс зародышеобразования;
- наличие времени выключения тока положительно влияет на протекание процессов диффузии, адсорбции и десорбции ионов.

Разработаны программы нестационарных режимов (рис. 1), включающие чередование постоянного DC, импульсного P и реверсного R токов, обеспечивающие получение в одной гальванической ванне многослойных высококачественных покрытий, каждый слой которых отличается как своей структурой, так и физико-механическими свойствами. Так, режим формирования первого слоя должен обеспечивать хорошую адгезию к подложке, второго – коррозионную стойкость, электропроводность и пластичность, а наружного слоя – отражающую способность для декоративных покрытий либо паяемость или свариваемость для функциональных покрытий [5].

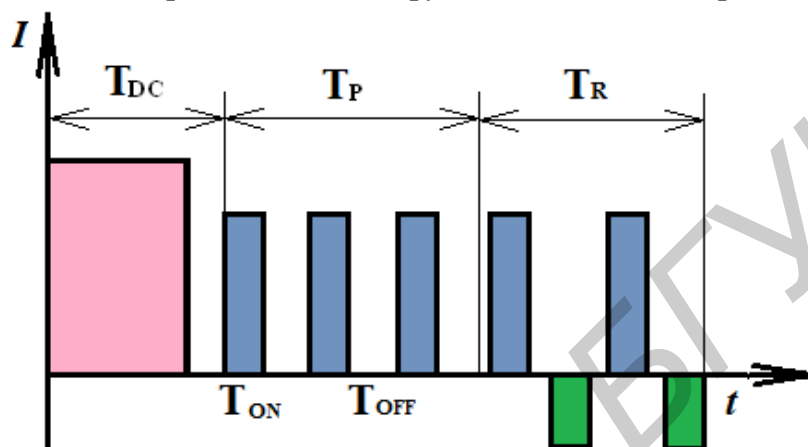


Рис. 1 . Форма импульсов тока нестационарного электролиза

Помимо нестационарного электролиза широко применяются методы механической активации процессов электроосаждения металлов, а также формирование покрытий при воздействии на процесс ультразвуковых (УЗ) колебаний. УЗ активация имеет значимые преимущества при электрохимическом осаждении покрытий. При использовании УЗ частот ниже 500 кГц в электролитах преобладают УЗ кавитационные эффекты, а на более высоких частотах (до мегагерцового диапазона) – акустические микропотоки.

УЗ кавитация наиболее эффективна для процесса общей очистки поверхности, в тоже время она может разрушить тонкие микроструктуры, например, фоторезист при гальваническом выращивании бампов в LIGA- процессах. Акустические микропотоки при мегазвуковой активации применяют для удаления с поверхностей подложек субмикронных частиц, не оказывая влияния на ее морфологию. В гальваническом осаждении покрытий мегазвуковая активация может сжать диффузионный слой Нернста до субмикронного размера, что позволяет формировать межсоединения с проводящими боковыми стенками без сложных органических добавок.

Для активации гальванического процесса осаждения медных бампов погружной мегазвуковой излучатель в виде платы с пьезоэлектрическими преобразователями размером 10x10 см, обеспечивающей мощность 500 Вт на частоте 1 МГц, монтировался в 60 л резервуар из полипропилена таким образом, чтобы можно было изменять угол по отношению к катоду (рис. 2). Для достижения максимального массопереноса в гальваническом процессе угол мегазвукового излучателя по отношению к катоду выбирался порядка 75° [6].

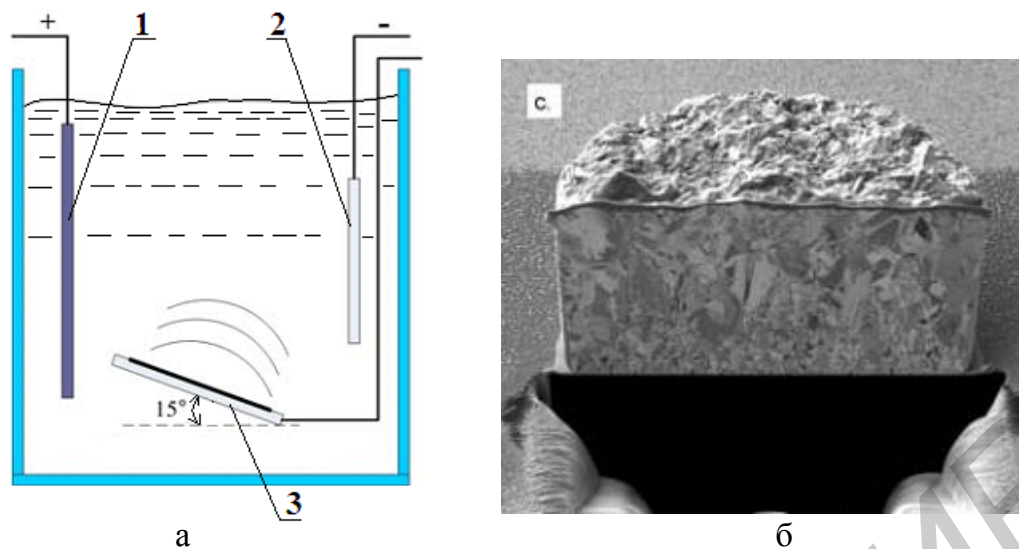


Рис. 2. Схема (а) мегазвуковой активации гальванического осаждения бампов (б): 1—анод, 2—катод, 3—излучатель

Применение мегазвуковой активации интенсивностью $2,5 \text{ Вт/ см}^2$ в процессе выращивания медных бампов при плотности постоянного тока 20 мА/ см^2 позволило увеличить их высоту на 10% .

Оборудование ультразвуковой активации

Осаждение гальванического сплава и контроль режимов электролиза осуществляли с применением высокочастотного источника питания гальванической ванны импульсно-реверсным током ИП 15-5 в комплекте с управляющей ПЭВМ и цифровым осциллографом RIGOL DS1052E (рис. 3).



Рис. 3. Рабочее место управления гальваническим процессом осаждения

Для ультразвуковой активации процесса использовали экспериментальную установку, включающую генератор УЗГ53-22 с пьезокерамическим излучателем, ра-

ботающим на частоте 36,7–38 кГц и обеспечивающим акустическую мощность 15 Вт и интенсивность УЗК от 0 до 2,1 Вт/см².

Оценку паяемости покрытий сплавом олово-висмут осуществляли измерением баланса смачивания паяемых покрытий. Этот метод позволяет получить количественное выражение паяемости в миллиньютонах посредством измерения силы поверхностного натяжения припоя [7]. Внешний вид устройства показан на рис. 4, а структурная схема реализации данного метода – на рис. 5. Международными стандартами определены данные, которые должны быть получены в результате измерений. Как правило, результат измерений представляется в виде графика зависимости силы смачивания от времени. По кривым смачивания находят угол смачивания, по которому можно судить о паяемости покрытий.

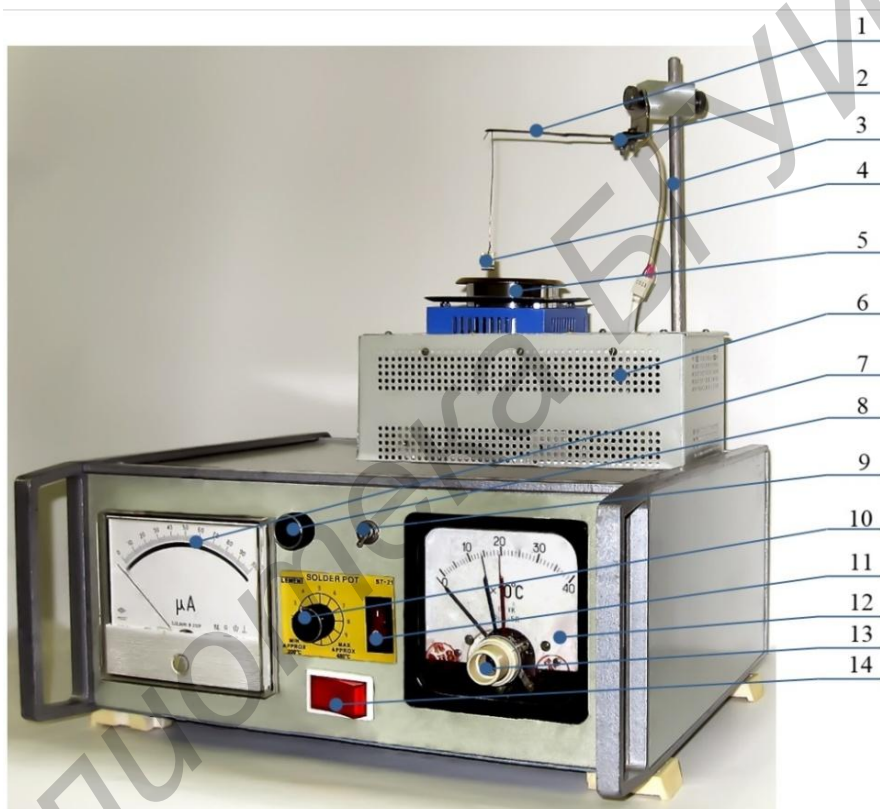


Рис. 4. Устройство контроля паяемости функциональных покрытий: 1 – тензобалка; 2 – тензодатчик; 3 – штатив; 4 – образец; 5 – ванна с припоем; 6 – механизм перемещения; 7 – индикатор; 8 – калибровка шкалы индикатора; 9 – тумблер переключения направления движения ванны с припоем; 10 – регулятор температуры припоя; 11 – тумблер нагрева ванны с припоем; 12 – измеритель температуры; 13 – ручка установки температуры; 14 – тумблер включения питания

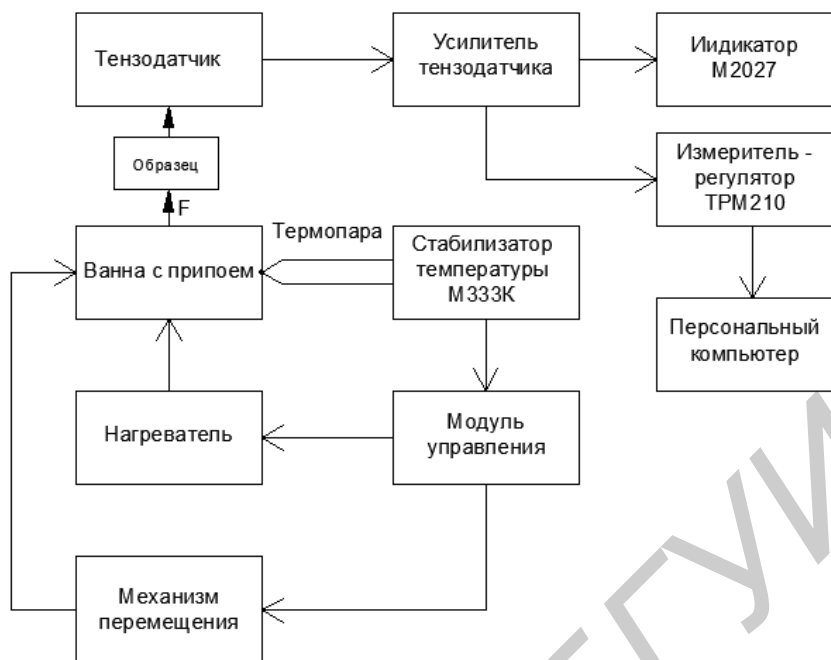


Рис. 5. Схема устройства контроля паяемости функциональных покрытий

Свойства функциональных гальванических покрытий

При интенсивности ультразвука до $0,6 \text{ Вт/см}^2$ лучшей смачиваемостью припой ПОС 61 обладают покрытия, сформированные на импульсном токе, а при интенсивности УЗК от $0,8$ до $1,28 \text{ Вт/см}^2$ – покрытия, полученные на реверсированном токе (рис. 6). Минимальный угол смачивания ($20\text{--}22^\circ$) достигнут при электроосаждении покрытий на импульсном токе при скважности $q=5$ и воздействии УЗК интенсивностью, равной $0,56 \text{ Вт/см}^2$.

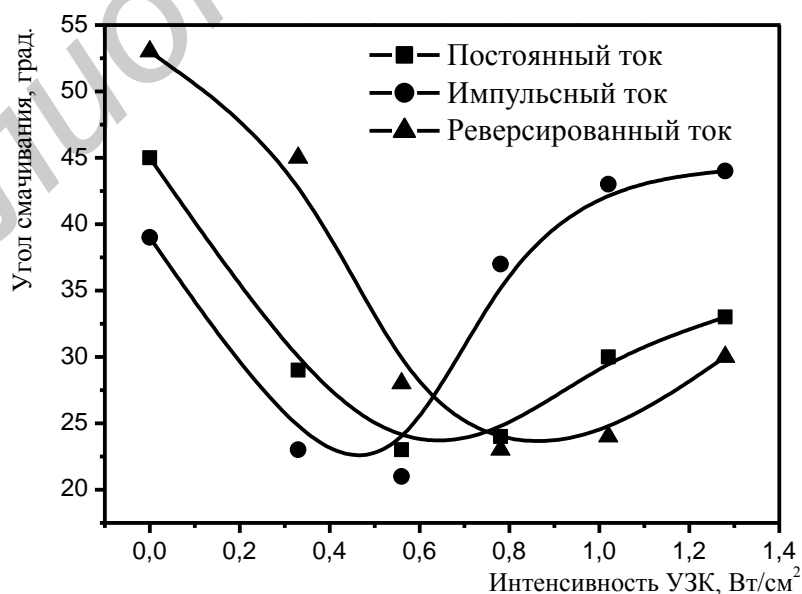


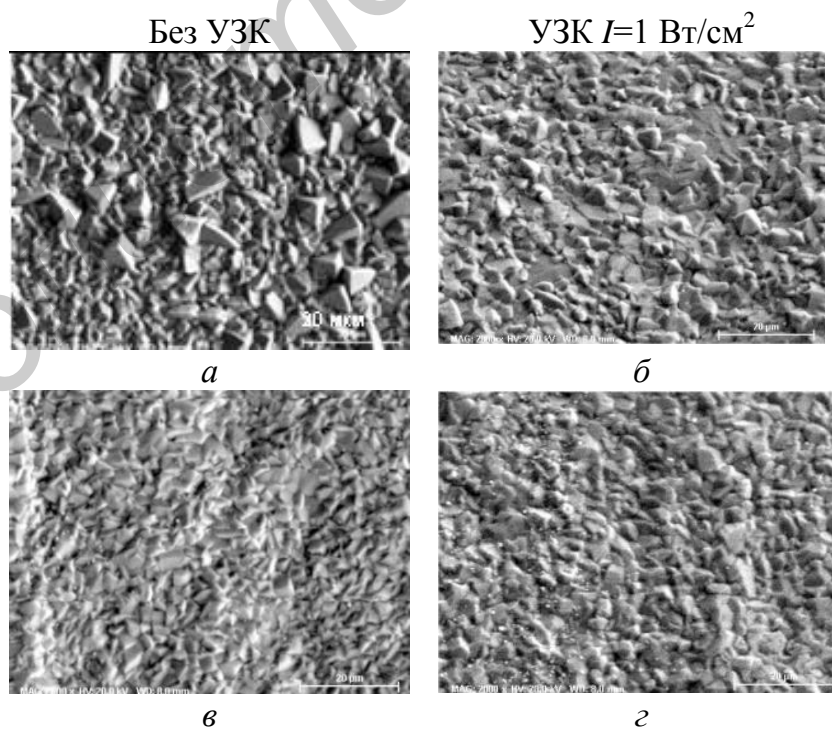
Рис. 6. Зависимости угла смачивания от режима электролиза и интенсивности ультразвука

Измерено удельное электрическое сопротивление покрытий, осажденных под воздействием УЗК интенсивностью 1 Вт/см^2 (табл. 1). Воздействие ультразвука на процесс электроосаждения на постоянном токе повышает величину удельного электрического сопротивления материала на 16,2 %, что говорит о росте числа линейных дефектов кристаллической решетки. Наложение УЗК на процесс электролиза импульсным и реверсированным токами приводит к снижению величины удельного электрического сопротивления, возможно вследствие уменьшения количества висмута в формируемом сплаве.

Таблица 1. Влияние условий электролиза на свойства покрытий сплавом Sn-Bi

Режим электролиза	Удельное электрическое сопротивление, Ом·мкм		Содержание Bi в покрытии, масс. %	
	без УЗК	УЗК ($I=1 \text{ Вт/см}^2$)	без УЗК	УЗК ($I=1 \text{ Вт/см}^2$)
ПТ $i_k=2,5 \text{ А/дм}^2$	0,135	0,157	0,82	0,51
ИТ $i_{cp}=2,5 \text{ А/дм}^2$, $q=5$, $f=1000 \text{ Гц}$	0,173	0,164	0,75	0,25
РТ $i_{cp}=2,5 \text{ А/дм}^2$, $\gamma=1,5$, $f=1 \text{ Гц}$	0,146	0,133	0,76	0,10

Воздействие ультразвука оказывает заметное влияние на микрорельеф поверхности осаждаемых покрытий (рис. 7).



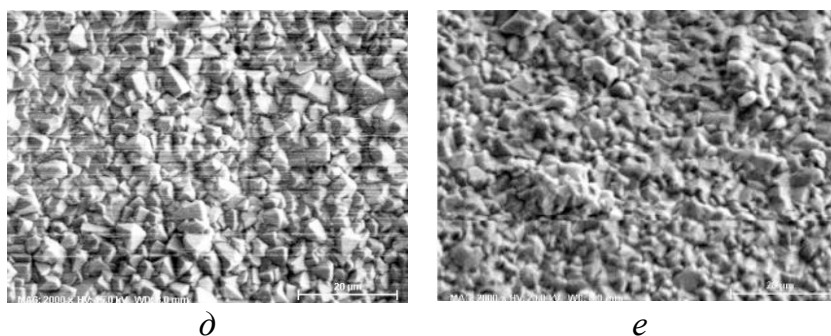


Рис. 7. Влияние ультразвука на микрорельеф поверхности покрытий сплавом олово-висмут, полученных на постоянном токе $i_k=2,5 \text{ A/дм}^2$ (а, б), на импульсном токе $f=1000 \text{ Гц}$; $q=5$, $i_{cp}=2,5 \text{ A/дм}^2$ (в, г), реверсированном токе $i_{cp}=2,5 \text{ A/дм}^2$, $\gamma=1,5$, $f=1 \text{ Гц}$ (д, е)

Влияние УЗК интенсивностью 1 Вт/см^2 на микрорельеф поверхности покрытий сплавом олово-висмут, полученных методом электроосаждения на постоянном токе, представлено на рис. 7, а, б. Электроосаждение при катодной плотности тока $i_k=2,5 \text{ A/дм}^2$ приводит к существенному увеличению кристаллической шероховатости и разброса размера кристаллитов до 8–9 мкм. При высоких плотностях постоянного тока значительное развитие получает непрерывно растущая поверхность катода, что приводит к появлению большого числа центров кристаллизации, их относительно равномерному развитию и быстрому росту как в тангенциальном, так и в перпендикулярном направлениях к поверхности подложки. Но, так как возможности для роста кристаллитов в тангенциальном направлении ограничены со стороны соседних растущих кристаллитов, то их развитие происходит преимущественно в перпендикулярном направлении к поверхности. В результате появляется сравнительно мелкозернистая микроструктура, но с крайне неравномерным и развитым микрорельефом. При наложении УЗК во время электролиза расширяется диапазон рабочих плотностей тока вследствие интенсивного перемешивания электролита. У сформированного осадка сохраняются закономерности, описанные выше, но исчезает граница между зёрнами, поверхность становится сглаженной и однородной, при этом размер зерна снижается в пределах 1,2–3,8 мкм при $i_k=2,5 \text{ A/дм}^2$.

При электроосаждении покрытий сплавом олово-висмут на импульсном токе (рис. 7, в, г) поверхность покрытия сглаживается, но применение УЗК заметно не влияет на структуру, однако, содержание висмута снижается в три раза с 0,75 до 0,25 масс. %.

Влияние параметров реверсированного тока и УЗК на структуру сплава олово-висмут представлено на рис. 7, д, е. При высокой средней плотности реверсированного тока ($i_{cp}=2,5 \text{ A/дм}^2$) воздействие ультразвука приводит к осаждению чистого олова (содержание висмута – 0 масс. %). Покрытие становится более однородным, без четких границ между зёрнами.

Для образцов покрытий сплавом олово-висмут толщиной 6 мкм и размером 20x20 мм при глубине погружения 1 мм определены значения сил F_a , F_1 и F_2 и вычислены значения краевого угла смачивания для исследованных припоев при $F_2=0,72 \text{ Н}$ (табл. 2).

Таблица 2. Значения краевого угла смачивания для припоев

Припой	Состав	θ , °	$F_a, \cdot 10^{-2}$ Н	F_l , Н
ПОС 61	Sn61 Pb39	38	33,32	0,68
ПОМ-3	Sn97 Cu3	44	27,96	0,72
SAC305	Sn96,5Ag3Cu0,5	43	28,74	0,70

Согласно европейского стандарта J-STD-002С припой ПОС61 по покрытию Sn-Bi имеет отличную паяемость, а для бессвинцовых припоев ПОМ-3 и SAC305 значение угла смачивания несколько выше, что соответствует хорошей паяемости для канифольных неактивированных флюсов. Кривые смачивания для свежесажженных и состаренных гальванических покрытий Sn-Bi приведены на рис. 8. В результате старения покрытий при их длительном хранении на поверхности образуются оксидные пленки, что увеличивает время и снижает усилие смачивания припоем.

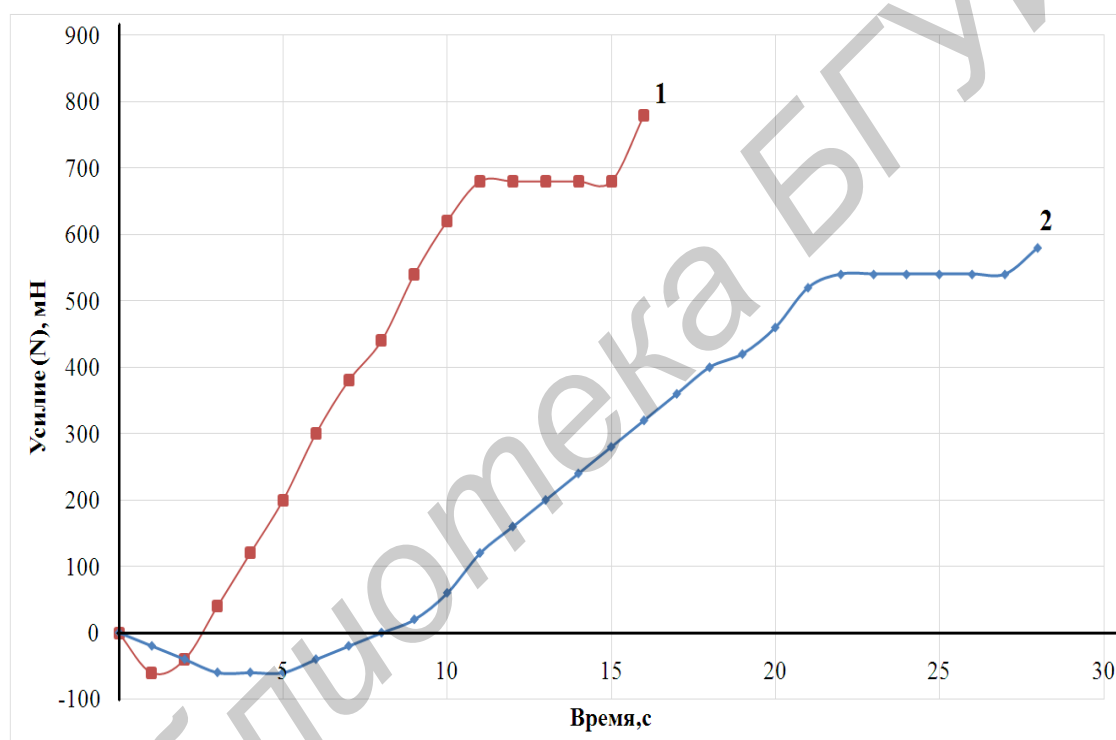


Рис. 8. Кривые смачивания покрытий Sn-Bi:
1 – свежесажженное, 2 – после старения

Заключение

Таким образом, применение периодического тока существенно улучшает кристаллическую микроструктуру гальванического покрытия сплавом олово-висмут. Осадки становятся плотноупакованными со сглаженной и однородной поверхностью, исчезает граница между зернами. УЗ активация процесса электролиза способствует увеличению скорости обновления электролита у поверхности катода, повышает катодный выход металла по току и тем самым предельную плотность тока. Совместное использование ультразвука и различных форм периодического тока при формирова-

нии покрытий сплавом олово-висмут приводит к измельчению структуры, повышению способности к пайке и снижению величины удельного электрического сопротивления.

Литература

1. Груев И.Д., Матвеев Н.И., Сергеева Н.Г. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры. М.: Радио и связь. 1988.
2. Медведев А., Новиков А. Форум по бессвинцовым технологиям пайки // Технологии в электронной промышленности. 2007. №4.
3. Костин Н. А., Кублановский В.С., Заблудовский А.В. Импульсный электролиз. Киев : Наук. думка, 1989.
4. Chadrasekar M.S., Pushpavanam M. Pulse and Pulse Reverse Plating–Conceptual, Advantages and Applications // Electrochimica Acta. 2008. № 53.
5. Гальваническое осаждение функциональных покрытий в нестационарных режимах электролиза / И. Кузьмар и др.// Технологии в электронной промышленности, 2013, № 4.
6. Megasonic Enhanced Wafer Bumping Process to Enable High Density Electronics Interconnection / Y. Tian [and etc.] // Proceeding Electronics System-Integration Technology Conference, ESTC 2008, Greenwich (UK).
7. Ланин В.Л., Пашук И.Л., Баранников Ю.П. Оценка паяемости гальванических покрытий электронных компонентов и деталей по усилию смачивания припоем // Производство электроники, 2015, № 4.
8. Василец В.К., Ланин В.Л., Хмыль А.А. Влияние ультразвуковых колебаний на свойства электрохимических покрытий на основе олова // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения (INTERMATIC) 22–24 ноября 2016, М.: МИРЭА.
9. IPC/ECA J-STD-002C. Amendment 1. Solderability Tests for Component Leads, Terminations, Lugs, Terminals and Wires. 2008.