

Химическое осаждение олова

В технологии изготовления печатных плат все большее распространение находят химические способы нанесения финишных покрытий на контактные площадки плат. В качестве таких покрытий используют химический никель и иммерсионное золото, химическое серебро, химический палладий, химическое олово.

Роман Корнев,
к. х. н.
Юнна Велиева

himlab@nzif.ru

Введение

Химическое олово обладает такими необходимыми для пайки свойствами, как планарность поверхности и отсутствие примесей других компонентов, вносимых в припой во время пайки. Эти преимущества в комплексе с невысокой ценой стали предпосылкой для разработок процессов иммерсионного покрытия оловом.

Химически осажденные оловянные покрытия обеспечивают более хорошее растекание припоя при пайке радиоэлементов на волне припоя, чем гальванически осажденное олово, и на таких тонких покрытиях не было замечено случаев образования нитевидных кристаллов при длительном хранении [1].

Покрытия, полученные химическим способом, отличаются меньшей пористостью (при одинаковой толщине), чем нанесенные гальваническим способом, и высокой равномерностью [2].

Растворы химического осаждения олова

Некоторые составы растворов химического осаждения олова и условия их эксплуатации приводятся в таблице 1.

В настоящее время получили распространение различные химические способы осаждения, имеющие свои особенности. Их можно подразделить на следующие основные группы:

- 1) осаждение металлов с помощью восстановителей;
- 2) осаждение покрытий способом реакции диспропорционирования;
- 3) металлизация по контактному механизму.

Осаждение металлов с помощью восстановителей

Первый способ является автокаталитическим процессом, осуществляемым путем взаимодействия ионов металла и восстановителя. Применяемые для этой цели растворы сложны по составу, содержат кроме восстановителя стабилизирующие и ускоряющие добавки. Процесс проводят при повышенной температуре. Растворы нестабильны, возможно их саморазложение. Они характеризуются низкой плотностью загрузки [3].

Осаждение покрытий по реакции диспропорционирования

Осаждение по реакции диспропорционирования проводится из сильнощелочных электролитов при высокой температуре. Процесс осуществляется в две стадии: нанесение предварительного подслоя олова на подложку любым доступным методом и непосредственное осаждение по реакции диспропорционирования. Это обусловлено каталитическими свойствами олова в данном процессе [4].

Металлизация по контактному механизму

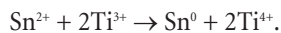
Оловянные покрытия можно наносить путем реакции контактного обмена [5]. Этот способ подразделяется на две группы: осаждение при контактировании покрываемой поверхности с более электроотрицательным металлом и осаждение из растворов, состав которых подобран таким образом, что контактный обмен протекает в системе «ионы олова – металл подложки». Восстановление ионов олова сопровождается одновременным процессом окисления металла основы.

Таблица 1. Составы растворов химического осаждения олова

№ п/п	Состав, г/л	Температура, °С	Время, мин	Примечание	Источники
1	Хлорид олова (II) — 7,5 Цитрат натрия — 100 Трилон Б — 15 Ацетат натрия — 10 Хлорид титана (III) Аммиак до pH = 9,0 Бензосульфокислота (32%) — 1 мл/л	90	-	-	[4]
2	Хлорид олова (II) — 18–75 Цианид натрия — 187,5 Гидроокись натрия — 22,5	Комн.	-	-	[6]
3	Станнат натрия — 60 Цианид натрия — 120 Гидроокись натрия — 7,5	25–65	-	-	[6]
4	Хлорид олова (II) — 100 Гидроокись натрия — 160 Ацетат натрия — 10 Цитрат натрия — 100	90	-	-	[6]
5	Хлорид олова (II) — 4,0 Тиомочевина — 50 Кислота серная — 10–20	25	5–30	Толщина 0,2 мкм	[12]
6	Хлорид олова (II) — 8–16 Тиомочевина — 80–90 Соляная кислота — 10–20	50–100	1–5	Толщина 0,06–1,0 мкм	[12]
7	Хлорид олова (II) — 30 Гидроокись натрия — 60	90	120–180	Латунь в контакте со сталью	[10]
8	Хлорид олова (II) — 25–30 Тартрат калия — 12–15	80	-	Латунь в контакте с цинком	[10]
9	Хлорид олова (II) — 30 Гидроокись натрия — 90 Хлорид натрия — 7,5	Кипение	15–30	Латунь или медь в контакте с металлическим оловом	[10]

Восстановление соединений олова до металла в водных растворах возможно при использовании ряда сильных реагентов, однако осуществление автокаталитического процесса осаждения покрытий без восстановителя в объеме раствора затруднительно вследствие отсутствия каталитических свойств олова по отношению к окислению водородсодержащих соединений.

При использовании в качестве восстановителя $Ti(III)$ составляется раствор 1 (табл. 1), из которого восстановление олова происходит по реакции:



Указывается, что из него при $90^\circ C$ покрытия, состоящие из β -олова, осаждаются на пластмассы или металлы со сравнительно низкой скоростью $4-7 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ [2].

Из растворов 2, 3 процесс осаждения протекает одновременно двумя способами: контактного обмена и диспропорционирования. При погружении медного образца в раствор начинается контактное осаждение олова. Восстановившееся олово служит катализатором для начала второй стадии — осаждения по реакции диспропорционирования. Однако такие растворы содержат в своем составе цианиды щелочных металлов. Их токсичность препятствует широкому использованию.

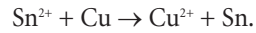
Растворы 7, 8 позволяют наносить покрытия на подложку, контактирующую с металлом, имеющим более отрицательное значение, что снижает их технологические возможности.

Растворы 4, 9 требуют предварительного осаждения подслоя олова. Скорость осаждения путем реакции диспропорционирования составляет $2-4 \text{ мкм/час}$, то есть для наращивания более толстых осадков требуется длительное время. Скорость осаждения из таких растворов зависит от изменения концентрации компонентов [6]. Они нестабильны, возможна кристаллизация олова в объеме, поэтому во многие из них включаются стабилизирующие добавки, усложняющие состав раствора.

Нанесение покрытия олова путем реакции диспропорционирования на печатные платы затруднительно, так как высокая щелочность растворов при высокой температуре действует разрушающе на защитную паяльную маску.

Из растворов 5, 6 осаждение происходит способом реакции контактного обмена. Покрытия получаются плотными, светлыми, отличаются хорошей плотностью сцепления с основой, равномерностью распределения металла по покрываемой поверхности [5].

Данный способ осаждения происходит за счет ионного обмена. Процесс осуществляется путем погружения изделий в такой раствор соли олова, в котором потенциал покрываемого металла имеет более отрицательное значение по сравнению с потенциалом олова:



Преимуществами контактного осаждения, кроме того, являются простота и малая стоимость оборудования. Данный способ позволяет покрывать изделия различной формы, отдельные участки которого не контактируют между собой [7]. Оловянные покрытия, полученные контактным способом, хорошо паяются неактивными флюсами, в отличие от гальванически нанесенного чистого олова контактно осажденное сохраняет способность к пайке более длительное время.

Контактное лужение меди и ее сплавов можно осуществлять за счет введения в раствор солей олова лигандов, способных образовывать прочные комплексы с ионами меди. Это связано с тем, что стандартные электродные потенциалы переходов Cu/Cu^+ , Cu/Cu^{2+} положительнее стандартного потенциала оловянного электрода. Поэтому в обычных условиях ионы двухвалентного олова не могут являться окислителем по отношению к металлической меди. Известно [8], что ионы меди (I) и (II) могут образовывать комплексные соединения с большим количеством органических и неорганических веществ. В [8] приводятся сведения о константах нестойкости и составе этих соединений. При осуществлении контактного процесса представляют интерес комплексные соединения с ионами одновалентной меди, так как в соответствии с уравнением Нернста [9] сдвиг потенциала при равном значении констант нестойкости для меди (I) значительнее, чем для меди (II). В источниках рекомендуется для этой цели применять серосодержащие компоненты, например: тиомочевину, тиазолы, тиазины, тиопроизводные алкилгликолей, тиоцианаты и др. Наибольшее распространение получили растворы, содержащие тиомочевину. Равновесный потенциал меди в ее присутствии становится более электроотрицательным, чем потенциал олова, что создает условия для осаждения его на меди.

Выбор основных компонентов раствора контактного осаждения олова

Анализ литературных данных показал, что наилучшим является способ контактного осаждения олова. Его отличительной способностью является отсутствие заранее введенного в растворы восстановителя, способного переводить ионы олова (II) в металлическое состояние, а его роль выполняет сама медь основы, которая при этом растворяется в эквивалентных количествах [10].

Не требуется точно контролировать время нанесения покрытия. Скорость роста снижается по мере перекрытия медной основы, пока процесс не прекратится полностью. При этом можно предположить, что толщина осадка определяется его составом и режимом процесса и должна быть практически одинаковой на всех участках, контактирующих с раствором.

В настоящее время для нанесения оловянных покрытий контактным способом в литературе приводятся различные составы растворов.

Во многих растворах соль двухвалентного олова содержится в количестве до 20 г/л при избытке тиомочевины. Это создает условия для получения покрытий с большей толщиной. Но, как правило, излишнее количество тиомочевины приводит к ухудшению защитных свойств покрытия [11]. Рекомендуют поддерживать pH растворов в пределах $0,5-1,0$. В литературе имеются сведения о получении контактных покрытий с легирующими добавками висмута, свинца, кадмия.

Однако сравнение эксплуатационных характеристик известных растворов контактного осаждения олова показало, что многим из них присущи определенные недостатки, препятствующие широкому промышленному внедрению.

Поскольку эксплуатационные характеристики растворов, приведенных в таблице 2, сравнивались практически в одинаковых условиях, то очевидно, что основное влияние на них оказывало наличие тех или иных компонентов. Обязательными компонентами таких растворов являются соль олова — как источник ионов олова и комплексообразующие вещества, смещающие равновесный потенциал меди в отрицательную сторону и способствующие, тем самым, протеканию реакции.

Известно большое количество веществ, образующих комплексы с ионами меди (I), но не все из них пригодны для использования в растворах контактного осаждения. При их подборе необходимо учитывать следующие требования: возможно более высокая константа устойчивости комплексов меди (I), их хорошая растворимость в воде и отсутствие комплексообразования с ионами олова (II), нетоксичность, недефицитность, дешевизна. Приведенные растворы контактного осаждения (табл. 2) в большинстве случаев в качестве лиганда для ионов меди содержат тиомочевину, достаточно полно соответствующую перечисленным требованиям. Однако pH ее водных растворов находится в пределах $7,0-7,6$, что способствует гидролизу солей олова и выпадению их в осадок.

Для предотвращения гидролиза электролиты необходимо подкислять до pH в пределах $0,6-1,0$ или вводить в них лиганды, образующие прочные комплексы с ионами олова (II). Но в последнем случае происходит сближение равновесных потенциалов анодной и катодной полуреакций, и даже при большом содержании тиомочевины в растворе скорость покрытия незначительна. Следовательно, обязательным компонентом тиомочевинных растворов лужения должна являться кислота.

В литературе [3] рассматривалась возможность использования различных кислот органического и неорганического происхождения: серной, соляной, азотной, уксусной, борной, лимонной, сульфаминовой, малоновой и других. Однако одни из них являются до-

Таблица 2. Сравнительная характеристика известных растворов контактного осаждения олова

Состав раствора	Температура, °С	Время осаждения, мин	Толщина покрытия, мкм	Стабильность	Примечание
Олово двухлористое — 5,8 г/л Тиомочевина — 35–45 г/л Серная кислота — 30–40 г/л	18...25	15–30	До 1	1 месяц	[13]
Олово двухлористое — 5,5 г/л Тиомочевина — 50 г/л Винная кислота — 35 г/л Моющее средство «Прогресс» — 1 мл/л	60...70	15–30	До 1	1 месяц	[13]
Олово двухлористое — 10–20 г/л Тиомочевина — 80–90 г/л Соляная кислота — 15–17 г/л Хлористый натрий — 75–90 г/л	55	25–30	До 2,5	–	[1]
Олово двухлористое — 5,5 г/л Тиомочевина — 50 г/л Винная кислота — 35 г/л Сегнетова соль — 10 г/л	60...70	15–30	До 1	–	[14]
Олово двухлористое — 5,8 г/л Тиомочевина — 35–45 г/л Серная кислота — 30–40 г/л	50...60	5	До 1	–	[15]
Олово двухлористое — 15–20 г/л Роданид калия — 700 г/л Висмут азотнокислый — 0,25–0,3 г/л Трилон Б — 20 г/л	50...60	5,0–5,5	1	–	[16]

статочны слабыми (уксусная, борная) и даже при относительно высоком содержании не предотвращают гидролиз солей олова; другие, например азотная, — сильные окислители и способствуют быстрому окислению тиомочевины. Таким образом, в растворах контактного осаждения олова из рассмотренных кислот возможно использование соляной, сульфаминовой, серной.

Влияние анионов растворов на скорость процесса осаждения накладывает ограничения и на выбор источника ионов олова (II). Растворы для покрытия оловом, приготовленные на основе ацетата или сульфата олова, отличаются более высокой стабильностью при температуре –20...+30 °С и относительно высокими скоростями покрытия. Но дефицитность и высокая стоимость этих солей препятствуют их широкому промышленному использованию, особенно при одноразовой эксплуатации растворов. Более дешевыми и доступными являются серноокисное и двухлористое олово.

На основании вышеизложенного можно сказать, что в качестве основных компонентов раствора используются серноокисное олово, тиомочевина и серная кислота. Исходя из этого в литературе приведены растворы химического осаждения установленного состава с концентрацией компонентов (г/л): серноокисное или хлористое олово (II) — 10–60, тиомочевина — 20–60, серная кислота (1,84 г/см³) — 80–120, хлористоводородная кислота (1,19 г/см³) — 40–70, вода дистиллированная — до 1 л; температура раствора — 20...60 °С.

В ЦЗХТЛ Нижегородского завода им. М. В. Фрунзе применяли раствор с концентрацией компонентов (г/л): олово серноокисное — 5–8, тиомочевина 40–45, серная кислота 30–40.

За 5–30 мин при температуре 60 °С получались покрытия серебристо-белого цвета с толщиной до 1 мкм. Соотношение между загружаемой поверхностью и объемом рас-

твора — 1:3, в одном литре раствора можно обрабатывать 50–80 дм² поверхности деталей. При уменьшении содержания олова до 3 г/л его корректируют или заменяют.

Заключение

Разработанные для нанесения олова растворы установленного состава можно применять в качестве финишного покрытия контактных площадок печатных плат.

Покрытие недорогое, хотя требует небольшого срока межоперационного хранения, что в условиях полного цикла производства электронных изделий не является критичным.

Нанесенное оловянное покрытие не вносит значимого разбавления и примесей в припой, которым производится монтаж.

Покрытие оловом является наиболее предпочтительным для ГПП, которые все более востребованы в приборостроении.

Литература

1. Ильин В. А. Технология изготовления печатных плат. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд., 1984.

2. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1985.

3. Свиридов В. В. и др. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск: Университет, 1987.

4. Пильников В. П. и др. Осаждение олова по реакции диспропорционирования // Защита металлов. 1981. Т.17. № 1.

5. Николаева В. А., Харин А. Н. Химическое лужение медных и латунных деталей // Обмен опытом в радиоэлектронной промышленности. 1970. Вып.4.

6. Hidekatsu K., Magahiro J. Химическое оловянирование с использованием реакции диспропорционирования // J. Metal. Finish. Soc. Jap. 1987. № 6.

7. Николаева В. А. Лужение меди и медьсодержащих материалов методом погружения // Обмен опытом в радиопромышленности. 1981. № 7.

8. Справочник химика. Том III. М.; Л.: Химия, 1964.

9. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Мир, 1967.

10. Narang S. K. Aubenstromlose Tauchabscheidung von Zinn seinen legierungen // Galvanotechnik. 1979. 70. № 5.

11. Ануфриева А. В., Мусланова Т. И., Литвинова В. Н. Химическое оловянирование меди // Обмен опытом в радиопромышленности. 1985. № 9.

12. Сорокина Р. П. Осаждение сплава олово-висмут контактным вытеснением // Защита металлов. 1977. Т.13. № 3.

13. Лататуев В. И., Ганай Г. Н., Денисов А. Д. Современная технология нанесения металлических покрытий химическим способом. Алтайское книжное издательство. Барнаул, 1965.

14. Вансовская К. М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд., 1985.

15. Медведев А. М. Технология производства печатных плат. М.: Техносфера, 2005.

16. Калугин В. Д., Ясько В. Н. Контактное осаждение сплава олово-висмут из растворов с серосодержащими лигандами // Гальванотехника и обработка поверхности. 1992. Т. 1. № 3–4.