

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ ВЫВОДОВ ГЕРКОНОВ

*В.В. Афонина, О.Г. Локитанова, к.т.н., Л.А. Кабанова, Л.В. Шишкина
390027, Россия, г. Рязань, ул. Новая, 51В, ОАО «РЗМКП»*

Исследованы возможности замены покрытия выводов герконов, содержащих драгметаллы, покрытием на основе олова, осажденного химическим способом. Опробованы различные виды растворов химического оловянирования (кислые и щелочные) на пермаллоев и химически осажденных меди и никеле. Получены результаты по химическому покрытию выводов с применением легирующих присадок меди, висмута.

Possibilities of replacement of the coating for reed contacts containing precious metals by a coating based on tin chemically deposited have been investigated. Various types of tin plating (acid and alkaline) solutions on permalloy and chemically deposited copper and nickel are tested. Results as to the chemical coating of contacts using alloying additions of copper and bismuth have been obtained.

Вывода герконов являются обязательными составляющими конструкции геркона. Они находятся снаружи геркона и служат для впаивания в конструкцию реле или других элементов электрических схем.

На выводы наносятся покрытия, основными требованиями к которым являются хорошая коррозионная устойчивость, паяемость и совместимость с материалом выводов и составом припоя [1].

К этим требованиям относится также хорошая смачиваемость припоем, сохранение паяемости в течение длительного времени, предотвращение отслаивания покрытия при эксплуатации изделия. По составу эти покрытия представляют собой металлы или сплавы металлов.

Среди методов нанесения покрытий на выводы наибольшее распространение имеют: термический, химический и гальванический.

В силу ряда причин наиболее широкое применение среди металлических покрытий имеют так называемые иммерсионные покрытия (от англ.: «immersion» – погружение), полученные путем химической реакции замещения в растворе. Этот метод химического осаждения обеспечивает нанесение достаточно тонких, однородных покрытий, процесс является самоуправляемым.

В мировом производстве герконов используются разные покрытия выводов. Данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Покрытия выводов герконов различных фирм-производителей

№ п/п	Наименование фирмы	Покрытие выводов
1.	Oki	олово
2.	Coto Technology	олово
3.	ОАО «РЗМКП»	хим. никель, иммерсионное золото
4.	Standex Electronics	олово
5.	Hamlin	олово
6.	RRE	олово (золочение по заказу)
7.	Dolam S.A.	олово
8.	Hermetic Switch Inc.	гальванопокрытие золотом или лужение
9.	Günther	хим. никель, иммерсионное золото

Как видно из табл. 1, наиболее распространенным за рубежом покрытием выводов является покрытие на основе олова. Однако способ и технология покрытия неизвестны.

Ряд иностранных компаний (Швеция, Германия) разработали технологию осаждения иммерсионного олова нового поколения, которая позволяет получить финишное покрытие, отвечающее требованиям к покрытиям печатных плат.

Однако имеется ряд проблем, связанных с диффузией меди и олова, образование интерметаллидов на границе медь/олово, рекристаллизация олова и, как следствие, рост дендритов, потеря паяемости после непродолжительного хранения.

Эти проблемы были решены в технологии нового поколения за счет комбинации двух технологий: осаждение на медь органического металла (ОМ) в качестве барьерного слоя и последующее осаждение слоя иммерсионного олова. ОМ – это чистый полимер, состав которого является секретом фирмы-разработчика.

В течение многих лет в отечественном производстве высокомоощных герконов использовался электролитический сплав олово-висмут (Sn-Bi) с содержанием висмута 0,2-2,0 %.

Испытания покрытий Sn-Bi выводов герконов на паяемость, долговечность, коррозионную стойкость и др. (по существующему стандарту) показали отличные результаты, не наблюдалось роста усов и пятен, обусловленных образованием интерметаллидов.

Однако, несмотря на все достоинства электролитического олово-висмутового покрытия выводов, этот процесс не нашел широкого применения в отечественном производстве герконов. Причина – в отсутствии высокопроизводительного гальванического оборудования и соответствующей оснастки для многомиллионного производства этих приборов.

Осаждение покрытия Sn-Bi на вывода высокомоощных герконов производится на магнитных (малопроизводительных) подвесках с применением большой доли ручного труда.

Повысить производительность нанесения покрытий на вывода массовых герконов (средней и малой мощности) позволило использование процесса химического никелирования/иммерсионного золочения.

Этот процесс был закуплен в фирме ООО «КААС» (г. Санкт-Петербург).

Стабилизаторы для раствора химического никелирования и концентраты для раствора иммерсионного золочения поставляются фирмой-разработчиком, состав их не расшифровывается.

Составляющие раствора иммерсионного золочения (установлены химическим анализом):

- Аммоний хлористый;
- Нитрилукусная кислота (трилон А);
- Аммоний лимоннокислый 3-замещенный;
- Виноградная кислота;
- Диметилсульфоксид;
- Калий сурьмяновиннокислый;
- Кислота аминокусная (глицин);
- Сурьма треххлористая;
- Имид янтарной кислоты (сахарин);
- Кислота лимонная.

РН = 5-6.

Покрытия из химически осажденного никеля состоят из самого металла и фосфора, содержание которого составляет от 3 до 12 % весовых (оптимальное 5-10 %).

Состав покрытия обеспечивается технологическим режимом процесса осаждения.

Покрyтия из аморфного никеля могут быть использованы для различных целей и осаждены на различные материалы: металлы, полимеры, керамику, стекло, алмаз.

Покрyтия обладают широким спектром полезных свойств:

- высокая коррозионная стойкость;
- микротвердость – 550-600 кГс/мм²;
- температура плавления – 870 °С;
- антифрикционность (низкий износ при сухом трении);
- диамагнитность;
- способность экранировать высокочастотные электромагнитные излучения;
- низкое переходное сопротивление на электрических контактах;
- хорошая паяемость;
- аморфный никель – немагнитен.

Покрyтие может быть нанесено на изделия сложной конфигурации с высокой степенью равномерности, недостижимой при гальваническом нанесении. Покрyтие может быть нанесено на внутренние полости и каналы изделия, что технически крайне сложно реализовать при гальваническом нанесении.

Разработанная технология нанесения покрyтий позволяет вести процесс в непрерывном режиме с корректированием раствора по расходуемым компонентам. Раствор обладает химической стабильностью неограниченно долгое время и допускает нагрев вплоть до температуры кипения без его разложения.

Применительно к выводам герконов толщины никель-фосфорных покрyтий 1-6 мкм, а иммерсионного золота 0,08-0,12 мкм.

Эти покрyтия выводов герконов выдерживают практически все испытания по паяемости, коррозионной стойкости и долговечности.

Однако, в связи со значительным повышением цен на драгметаллы, в т.ч. золото, появилась острая необходимость в замене существующего покрyтия выводов из иммерсионного золота на покрyтие, не содержащее драгметаллы.

Наиболее перспективным покрyтием выводов герконов является химическое покрyтие оловом.

Как уже сообщалось ранее, большинство зарубежных фирм в качестве покрyтия на выводах герконов используют олово. Толщина покрyтия составляет от 1,5 до 10 мкм. Для получения такой толщины наиболее подходящим является электролитический способ осаждения (на подвесках), но это крайне непроизводительно.

Что касается химических и иммерсионных покрyтий оловом, то имеющиеся сведения относятся в основном к производству печатных плат, где происходит осаждение на медную основу, и в качестве барьерного слоя зачастую используется так называемый ОМ.

Подготовка поверхности деталей перед лужением осуществляется общепринятыми методами: обезжириванием, травлением, декапированием. Процесс химического лужения осуществляется погружением деталей в раствор выбранного состава. Качество покрyтия определяется визуальным осмотром: покрyтие должно быть серебристо-белым и не иметь темных пятен, шероховатостей и непокрытых мест [2].

В настоящее время получили распространение различные химические способы осаждения, имеющие свои особенности. Здесь можно выделить следующие основные группы [3]:

1. Металлизация по контактному механизму

Этот способ подразделяется на два метода:

- *контактный метод* (иммерсионное покрытие), при котором покрываемый металл погружается в раствор, содержащий соль более электроотрицательного металла, и покрытие в этом случае осаждается за счет разности потенциалов, возникающей между покрываемым металлом и ионами, находящимися в растворе.

- *контактно-химический метод* (внутреннего электролиза), при котором осаждение производится за счет разности потенциалов, возникающей при контакте покрываемого металла с более электроотрицательным металлом в процессе погружения его в раствор соли металла, которым осуществляется покрытие. В качестве отрицательного дополнительного электрода используются цинк или алюминий, который в контакте с покрываемым металлом образует гальванический элемент с разностью потенциалов, достаточной для покрытия оловом мелких деталей.

2. Осаждение металлов с помощью восстановителей

Этот процесс является автокаталитическим, при котором покрываемый металл погружают в раствор сложного состава, содержащий соль осаждаемого металла, буферные и комплексообразующие добавки, стабилизирующие и ускоряющие добавки, восстановитель. При этом ионы осаждаемого металла восстанавливаются в результате взаимодействия с восстановителем и осаждаются на покрываемом металле, который является катализатором для данного процесса.

3. Осаждение покрытий по реакции диспропорционирования

Проводится из сильнощелочных растворов 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. Олово обладает переменной валентностью и находясь в растворе в состоянии низшей степени окисления (II), способно диспропорционировать с выделением металлического олова.

Олово – мягкий серебристо-белый пластичный металл с невысокой температурой кипения. Олово имеет две аллотропные модификации α -Sn (серое олово) с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой и β -Sn (обычное белое олово) с объемноцентрированной тетрагональной кристаллической решеткой.

При комнатной температуре олово инертно к кислороду и воде. На воздухе олово постепенно покрывается защитной пленкой, которая повышает его коррозионную стойкость.

Чистое олово обладает низкой механической прочностью и поэтому редко используется. Однако оно легко образует сплавы с большинством черных и цветных металлов.

В связи с рядом недостатков чисто оловянных покрытий (аллотропные переходы, образование интерметаллических соединений, рост усов и т.д.), в технологию лужения вносятся следующие операции: оплавление при температуре (≈ 350 °C) вблизи точки плавления олова или введение в раствор лужения легирующего металла (медь, висмут и др.) с образованием соответствующего сплава.

Оплавление Sn-покрытия не всегда возможно в связи с использованием определенной оснастки и оборудования в производстве данного прибора.

Наиболее приемлемым является применение в качестве финишного покрытия (под припой) сплавов на основе олова. Из множества известных сплавов на основе олова применительно к покрытию выводов герконов наиболее подходящими по своим физико-химическим характеристикам являются олово-медь и олово-висмут.

Процесс образования усов олова до конца не изучен, и не существует однозначных ответов на вопросы их возникновения и предотвращения появления. Отмечено, что основной причиной является сдавливающее напряжение в пленках олова, возникающее вследствие формирования интерметаллической структуры, окисления, коррозии, циклического изменения температур или механических воздействий [4].

Основные рекомендации сводятся в целом к использованию барьерных прослоек между пермаллоем и оловом. Также необходимо применять меры по предотвращению сильного окисления покрытий и конденсации влаги, ведущих к образованию коррозии.

Также отмечено, что, если на покрытие воздействует продолжительное механическое сдавливающее усилие, то риск роста усов олова значительно увеличивается.

Образование интерметаллических соединений может явиться причиной не только образования усов олова, но и ухудшения паяемости. В паяных соединениях интерметаллический слой играет роль механической связки. Но так как толщина оловянного покрытия весьма невелика (до 1,5 мкм), в процессе формирования интерметаллидов этот тонкий слой олова быстро поглощается, интерметаллиды подвергаются окислению, и покрытие утрачивает способность к пайке. Из-за данного эффекта такое покрытие может потерять паяемость за две недели [5].

В данной работе в лабораторных условиях проводились эксперименты по химическому лужению на медных пластинах и выводах герконов:

- из пермаллоя;
- с нанесенным подслоем химического никеля;
- покрытых химической медью.

Было проведено множество опытов с использованием растворов химического лужения, содержащих в своем составе различные сочетания и концентрации солей олова, комплексообразователей, буферных добавок, стабилизаторов, ускорителей, смачивателей, восстановителей. Варьировался режим осаждения и подготовка поверхности под покрытие. Несмотря на соблюдение рекомендаций по нанесению химического покрытия оловом, толщина покрытия составляла не более 0,3 мкм. Как выяснилось из опытов, на подслое химического никеля из испытываемых растворов олово осадить не удалось.

В связи с тем, что слой иммерсионного олова, осажденный на пермаллой, не является достаточно коррозионностойким и из-за малой толщины не может обеспечить хорошую паяемость, потребовалось искать другие пути нанесения химического олова большей толщины.

В процессе экспериментов была предпринята попытка задействовать механизм внутреннего электролиза с помощью внешнего воздействия металла с наиболее электроотрицательным стандартным потенциалом: в одном случае производилось касание покрываемой металлической поверхности алюминиевой палочкой, в другом – погружение в раствор цинковых гранул (для увеличения разности потенциалов между покрываемым металлом и основой). Это оказалось неудобно конструктивно и не дало желаемого эффекта – увеличения толщины осаждаемого олова.

По аналогии с технологией химической металлизации печатных плат были проведены эксперименты, позволившие несколько увеличить толщину наносимого химического олова и улучшить качество покрытия [6].

Схема процесса была следующей:

1. Химическое обезжиривание полированных выводов: $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, время 5 мин.
2. Промывка в горячей и холодной воде.
3. Декапирование в HCl 2:1, t° - комн., время 2 мин.
4. Промывка в горячей воде.
5. Химическое меднение в растворе:

$\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ - 30 г/л

H_2SO_4 - 20 г/л

Гипофосфит натрия – 2 г/л, t° - комн., время 10 мин.

6. Промывка в горячей воде.

7. Обработка в 35 %-ной азотной кислоте (HNO_3), t° - комн., время 5 секунд.

8. Промывка в горячей воде.

Далее следовало химическое оловянирование из растворов следующих составов:

а) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 4,5 г/л

H_2SO_4 – 21 г/л

Тиомочевина – 24 г/л

Висмут азотнокислый – 2 г/л

Лимонная кислота – 10 г/л

Смачиватель – 1-2 мл/л

t° - комн., время 30 мин.

Толщина покрытия $\delta_{\text{Cu}} + \delta_{\text{Sn}} = 0,8 - 1,0$ мкм

б) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 20 г/л

Тиомочевина – 80 г/л

HCl – 25 мл/л

Гипофосфит натрия – 16 г/л

Смачиватель – 2 мл/л

t° - комн., время 30 мин.

Толщина покрытия 0,4 – 0,5 мкм

Был проверен еще один вариант раствора, где к раствору «а» добавляли 10 г/л сегнетовой соли. Толщина покрытия была 0,4 – 0,6 мкм.

в) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 20 г/л

Тиомочевина – 75 г/л

HCl – 50 мл/л

Диметиламинборан – 0,4 г/л

Смачиватель «Прогресс» - 1-2 мл/л

Толщина покрытия 0,3 мкм

Была сделана попытка произвести доразивание толщины олова по следующим вариантам покрытия с предварительной подготовкой поверхности, описанной выше:

Вариант 1. Медь-олово-медь-олово.

1. Химическое меднение в растворе:

$\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ - 30 г/л

H_2SO_4 - 20 г/л

Гипофосфит натрия – 2 г/л, t° - комн., время 10 мин.

2. Обработка в 35 %-ной азотной кислоте (HNO_3), t° - комн., время 5 секунд.

Промывка в горячей воде.

3. Химическое оловянирование из раствора «в».

4. Промывка в горячей воде.

5. Декапирование в HCl 2:1, t° - комн., время 2 мин.

6. Химическое меднение в растворе указанного состава.

7. Обработка в 35 %-ной азотной кислоте (HNO_3), t° - комн., время 5 секунд.

8. Химическое оловянирование из раствора «в».

9. Промывка в горячей воде.

Внешний вид покрытия удовлетворительный, толщина (суммарная) 0,4 мкм.

Вариант 2. Медь-олово-олово.

1. Химическое меднение в растворе:
 $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ - 30 г/л
 H_2SO_4 - 20 г/л
Гипофосфит натрия – 2 г/л, t° - комн., время 10 мин.
2. Обработка в 35 %-ной азотной кислоте (HNO_3), t° - комн., время 5 секунд.
3. Промывка в горячей воде.
4. Химическое оловянирование из раствора «в».
5. Промывка в горячей воде.
6. Декапирование в HCl 2:1, t° - комн., время 2 мин.
7. Химическое оловянирование из раствора «в».
8. Промывка в горячей воде.

Внешний вид покрытия хороший, толщина 0,3 мкм.

В литературе описаны кислые растворы оловянирования с восстановителем гипофосфитом натрия и щелочные растворы с использованием в качестве восстановителя борсодержащих соединений (бораны, боргидриды натрия и калия и др.) [3].

Опробование щелочных растворов не дало положительных результатов.

Качественный и количественный анализ покрытия выводов герконов иностранных фирм-производителей показал наличие кроме олова малых количеств меди, висмута, никеля, железа. Толщина покрытия в некоторых позициях составляла 0,5 - 0,6 мкм. В других образцах на выводах герконов обнаружено олово толщиной 1,3 - 5,6 мкм (варьировалась в зависимости от типа геркона).

Исходя из литературных источников, лучшими свойствами обладает сплав олово-медь. Были опробованы два варианта растворов оловянирования с различными механизмами получения покрытия:

1. В комбинированный раствор сложного многокомпонентного состава с метансульфоновой кислотой и восстановителем гипофосфитом натрия вводили виннокислый комплекс меди и висмута. Осаждение проводили на пермаллой и подслои химической меди с предшествующей соответствующей обрабатываемой поверхности. Толщина покрытия выводов составила: на пермаллой – 1,6 - 1,8 мкм, а на химическую медь – 1,8 - 2,0 мкм.

2. Осаждение олова проводилось последовательно из двух растворов на выводах герконов, предварительно покрытые слоем химической меди. Детали опускались в растворы:

Раствор I для контактного осаждения олова, в котором отсутствует заранее введенный восстановитель, способный переводить ионы олова (II) в металл, а его роль выполняет сама медь основы, которая при этом растворяется в эквивалентных количествах.

Раствор II для химического восстановления олова с метансульфоновой кислотой и восстановителем гипофосфитом натрия. В раствор периодически вводили малые количества ионов меди и тиомочевины.

Суммарное время процесса 1 час.

Суммарная толщина покрытия выводов 2,3 - 2,7 мкм.

Проверка на способность к пайке не дала желаемых результатов.

Обобщение результатов проделанных экспериментов позволило выделить два возможных направления дальнейших исследований:

1. Для улучшения способности к пайке вводить в состав растворов химического оловянирования компоненты флюсов, осаждая сплав олова с последними.

2. Подобрать и изучить информацию по модификации поверхности выводов, покрытых химическим оловом, пассивными пленками (молибдатными – взамен хроматных –

или силановыми – на основе соединений кремния) для защиты от окисления, ухудшающего способность к пайке.

Литература

1. Рабкин Л.И., Евгенова И.Н. Магнитоуправляемые герметизированные контакты (конструкции, свойства, применение). Изд. 2-е, доп. и перераб. – М.: Связь, 1976. – 104 с., ил.
3. Вансовская К.М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом. Под ред. Вячеславова П.М. – Л.: Машиностроение, 1985. - 103 с., ил.
4. Никандрова Л.И. Химические способы получения металлических покрытий. – Л.: Машиностроение, 1971. - 104 с.
5. Свиридова В.В. и др. Химическое осаждение металлов из водных растворов. – Минск, «Университет», 1987. - 270 с.: ил.
6. Финишные покрытия: иммерсионное олово – новое поколение // Производство электроники, 2006. № 2.
7. Ильин В.А. Технология изготовления печатных плат. Под ред. Вячеславова П.М. – Л.: Машиностроение, 1984. - 77 с., ил.