

УДК 546.4+547:66-936.46

Л.И. СТЕПАНОВА, О.Г. ПУРОВСКАЯ

**ПАССИВИРУЮЩИЙ РАСТВОР ДЛЯ СОХРАНЕНИЯ ПАЯЕМОСТИ МЕДНЫХ
ПРОВОДНИКОВ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ***

A Cu-azole protective films ensured good solderability of copper conductors on printed circuits has been formed from water solution. Optimal condition of their forming has been determined.

Известно, что медная фольга, на которой методами фотолитографии формируется рисунок печатных плат, например на стеклотекстолите, при хранении на воздухе окисляется, что создает трудности

* Авторы статьи – сотрудники лаборатории химии тонких пленок НИИФХП БГУ.

в процессе пайки проводников при производстве устройств электронной техники. Для защиты от окисления и сохранения паяемости медных проводников печатных плат используются различные способы. Наиболее часто для этих целей применяется нанесение эвтектического сплава олово-свинец (ПОС). Однако защитные покрытия из этого сплава не во всех случаях удовлетворяют условию плоскости контактных площадок – требованию, предъявляемому к современным печатным платам. Кроме того, он содержит токсичный металл – свинец. Вместо ПОС в ряде случаев используют осажденные на медь покрытия из химического никеля или палладия, иммерсионных золота или серебра, а также органические защитные покрытия (OSP – organic solderability preservatives) и лаковые флюсы [1–3]. Каждое из названных покрытий имеет свои достоинства и недостатки и в той или иной мере нашло практическое применение. При производстве электронных и радиоэлектронных изделий бытовой техники с точки зрения стоимости и простоты нанесения наиболее перспективны защитные органические покрытия. В составе растворов OSP для защиты от окисления и обеспечения паяемости меди используются гетероциклические азотсодержащие органические соединения. Конкретные составы подобных растворов содержат ноу-хау и в литературе не приводятся. Механизм защитного действия растворов OSP заключается в создании на поверхности меди пленки, предотвращающей окисление металла, способной при воздействии флюса в месте пайки раствориться и открыть легкопаяемый ненокисленный участок медной поверхности.

В данной статье представлены результаты исследования по разработке состава раствора, обеспечивающего возможность нанесения защитных органических пленок на поверхность медной фольги, представляющего интерес для практического применения в технологии производства печатных плат.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента

Были использованы образцы, представлявшие собой фольгированный с одной стороны стеклотекстолит марки СТФ 1-35-02 площадью 16 см². Перед нанесением защитных органических пленок их обезжиривали при температуре 60÷80 °C в течение 5 мин в растворе (г/л): Na₂CO₃ – 30, Na₃PO₄ – 30, ПАВ ОС-20 – 1–2. Затем тщательно промытые образцы подвергали травлению в пероксидно-сульфатном растворе микротравителя [4] при комнатной температуре в течение 30 с, после чего снова промывали, слегка подсушивали и помещали в раствор, обеспечивающий формирование на поверхности меди защитной органической пленки. Такой раствор принят называть пассивирующим. Как правило, он содержит активное органическое вещество и соединения, регулирующие скорость его взаимодействия с медью. В качестве активного вещества в наших исследованиях использовался органический ингибитор коррозии меди из класса замещенных имидазолов. Время контакта образцов с раствором, нагретым до 35÷65 °C, составляет 1÷5 мин. После этого образцы промывали водой и высушивали.

Для определения ориентировочной толщины сформированной на поверхности образцов бесцветной и невидимой невооруженным глазом защитной пленки использовался ультрафиолетовый спектрометр Specord M-40. Спектрометрированию в диапазоне длин волн 220÷330 нм подвергался раствор (объем 25 мл), полученный путем растворения в течение 5 мин сформированной защитной пленки в подкисленном соляной кислотой (14–15 г/л) этиловом спирте. Раствором сравнения являлся чистый этиловый спирт. Согласно литературным данным, существует примерное соответствие между интенсивностью поглощения раствора и толщиной защитной пленки.

Поскольку защитные пленки на поверхности меди содержат атомы азота, более точно их толщину определяли, согласно данным масс-спектрометрии вторичных ионов с ионным травлением, при использовании ВИМС-спектрометра Cameca IMS4F (скорость ионного травления образца с нанесенной защитной пленкой 15±3 нм/мин).

Параметры шероховатости поверхности образцов до и после нанесения защитной пленки изучали на профилометре «Калибр», подключенному к компьютеру через аналогово-цифровое устройство.

Проверку образцов на паяемость осуществляли по ГОСТ 23752-79. Для этого на поверхность образца с защитной пленкой наносили канифольно-спиртовой флюс КСФ 40/60. Оценивали возможность припаивания облученной проволочки при контакте с паяльником в течение 3 с. Паяемость исследовалась для образцов, свежеполученных и выдержаных 6÷9 мес. в обычной атмосфере или в течение 10 мин в термостате при конвекции воздуха, нагретого до 200 °C [3]. Для оценки возможности пайки волной лучшие из образцов испытывались на установке SOLTEC.

Исследование морфологии поверхности медной фольги до и после нанесения защитных пленок проводили методом угольных реплик на электронном микроскопе просвечивающего типа ЭМВ-100.

Результаты и их обсуждение

Известно, что некоторые органические соединения (бензотриазол, толилтриазол, имидазол и их производные, ряд тетразолов и тиазолов) эффективно ингибируют атмосферное окисление меди [5–10]. При обработке медной поверхности в растворах указанных соединений в результате реакции между атомами азота органического соединения и медью формируется компактная мультислойная защитная пленка. Например, бензотриазол реагирует с поверхностью меди с образованием защитных пленок как в кислых, так и в щелочных средах в соответствии со следующими реакциями [6]:



причем, по данным [6, 10], наибольшее количество бензотриазола сорбируется на поверхности меди в слабокислой среде при pH 5.

При использовании различных гетероциклических азотсодержащих ингибиторов коррозии формируемая защитная пленка может быть толстой (до 100÷500 нм) или относительно тонкой (3÷10 нм) [3]. Эффективность ингибирования зависит от условий протекания реакции между поверхностью меди и молекулой ингибитора и от молекулярной структуры последнего, однако до сих пор не совсем ясно, какие из функциональных групп в указанных соединениях и какое их расположение в наибольшей степени способствуют улучшению защитных свойств у азолов. Возможность использования конкретного органического ингибитора коррозии для защиты медных проводников печатных плат определяется не только анткоррозионными свойствами формирующейся пленки, но и ее способностью сохранять паяемость медной поверхности.

Составы растворов OSP, которые приводятся в патентной и специальной технической литературе [11–13], как правило, зашифрованы, однако ясно, что главным при обосновании состава раствора OSP является выбор хелатообразующего органического соединения-ингибитора. Согласно [14] защитные пленки на основе бензотриазола характеризуются превосходной планарностью, высокой коррозионной стойкостью, а процесс их нанесения – самый низкозатратный. В то же время пайка образцов с такими пленками, особенно после длительного хранения, протекает неудовлетворительно. Коррозионная устойчивость защитных пленок на основе имидазолов при одинаковой толщине ниже, чем бензотриазольных, но пайка образцов после хранения осуществляется достаточно успешно. При обработке поверхности меди бензотриазолом образовавшаяся пленка толщиной 6÷8 нм защищает от атмосферной коррозии на 98 % [5]. В случае имидазола такой же эффект достигается при толщине пленки 20 нм и более [9].

Таким образом, анализ имеющихся к настоящему времени данных показывает, что нет строгого соответствия между анткоррозионными свойствами защитных пленок и их способностью обеспечивать паяемость медным проводникам. По данным, приведенным в [13], паяемость меди, покрытой органической защитной пленкой, зависит от ее толщины и достигает 100 % для первого и второго циклов пайки, снижаясь в третьем цикле до 80, 85 и 90 % при толщине 60, 100 и 150 нм соответственно, т. е. для сохранения паяемости требуется, как правило, более толстые пленки, чем при коррозионной защите. Именно поэтому наряду с выбором активного вещества при разработке состава пассивирующего раствора необходимо определить возможные пути целенаправленного регулирования толщины формируемой защитной пленки.

В предварительных исследованиях для получения защитных органических пленок на поверхности медной фольги печатных плат нами был испытан целый ряд гетероциклических азотсодержащих соединений (бензотриазол, имидазол, 5-аминотетразол, бензимидазол, меркаптобензотриазол и др.) и отобрано одно соединение для продолжения исследований (в настоящее время патентуется [15]). Отметим, что это соединение (далее – активное вещество (AB)) не дефицитно, не токсично и характеризуется невысокой стоимостью. Дальнейшие исследования были посвящены оценке возможности получения в технологически приемлемых температурных и временных интервалах защитных пленок достаточной толщины, обеспечивающих удовлетворительную паяемость меди. С этой целью варьировали концентрацию AB в пределах 1÷5 г/л и в раствор дополнительно вводили уксусную кислоту (20÷60 г/л) для увеличения растворимости органического соединения, соль меди (0,5÷2,5 г/л) для ускорения реакции между органическим соединением и металлической медью, поверхностно-активное вещество (5÷200 мг/л) для улучшения смачиваемости поверхности меди и формирования более равномерных пленок, а также изменяли длительность (0,5÷5,0 мин) и температуру (30÷80 °C) обработки образцов.

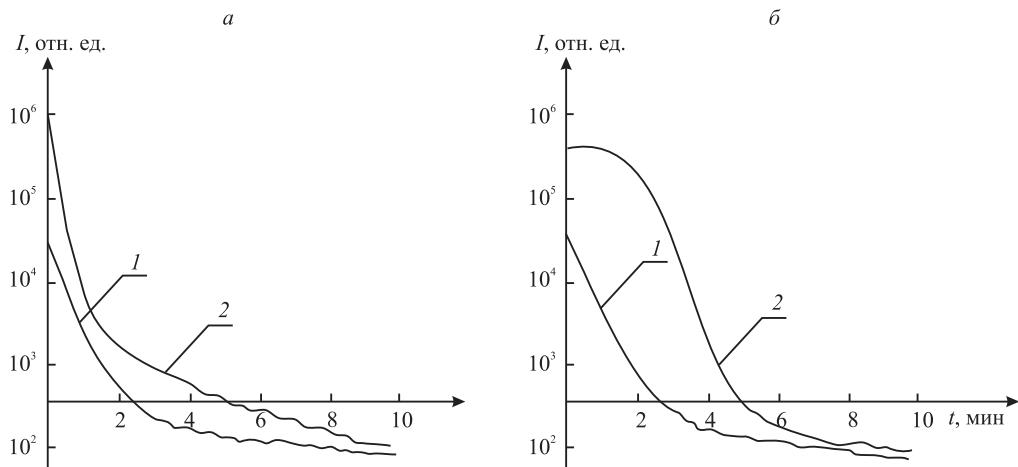


Рис. 1. ВИМС-профили распределения атомов азота для необработанного (1) и обработанного (2) образца при содержании АВ в пассивирующем растворе 1 (*a*) и 2÷3 г/л (*b*).

Содержание уксусной кислоты – 20 г/л (*a*, *b*), соли меди – 1,5 г/л, ПАВ – 10 мг/л. Здесь и на рис. 2, 3 температура обработки – 40 °С, длительность – 1 мин

Установлено, что введение в пассивирующий раствор уксусной кислоты в количестве 20÷60 г/л (рН при этом изменяется от 4 до 2) незначительно влияет на закономерности формирования защитной органической пленки, в присутствии кислоты повышается растворимость АВ в воде, что делает раствор более технологичным и стабилизирует его работу во времени. При варировании концентрации АВ пленки толщиной более 30 нм формируются в растворах, содержащих 2 г/л АВ и более. В растворах с меньшей концентрацией защитные пленки характеризуются малой (около 10 нм) толщиной (рис. 1 *a*) и плохой паяемостью медной поверхности после хранения (таблица). Большие концентрации АВ использовать неэкономично, тем более, что при АВ 5 г/л и выше пленки становятся рыхлыми. Оптимальным содержанием АВ с учетом результатов эксперимента является 2÷3 г/л.

Данные о паяемости медной фольги с защитной пленкой, нанесенной из пассивирующих растворов разного состава (температура раствора – 40 °С, длительность обработки – 1 мин)

Образец	Состав пассивирующего раствора, г/л	Паяемость по ГОСТ 23752-79			Вид поверхности фольги печатной платы	
		После нанесения защитной пленки	После прогрева образца в течение 10 мин при 200 °С	После хранения образца в течение 9 мес.	Сразу после нанесения пленки	После прогрева 10 мин при 200 °С
1	AB – 1 Уксусная кислота – 20÷60	–	–	–	Полуматовая	Сильноокисленная с цветами побежалости
2	AB – 2÷3 Уксусная кислота – 20÷60	+	–	–	Полублестящая	Окисленная, красно-коричневая
3	AB – 5 Уксусная кислота – 20÷60	+	–	–	Матовая с разводами	Матовая с разводами, местами окисленная
4	AB – 2÷3 Уксусная кислота – 20÷60 Ацетат меди – 0,5÷2,5	+	–	+	Блестящая	Полублестящая со слабыми следами окисления
5	AB – 2÷3 Уксусная кислота – 20÷60 Ацетат меди – 0,5÷2,5 Синтанол DC-10 – 10÷100	+	+	+	Блестящая	Блестящая без следов окисления

Спектры поглощения растворов, полученных при растворении защитных пленок, сформированных в присутствии дополнительно к АВ и уксусной кислоте ацетата меди, свидетельствуют, что с ростом концентрации соли меди в растворе интенсивность максимумов увеличивается, а значит, возрастает толщина формируемой пленки (рис. 2 *a*).

Для облегчения контакта и ускорения процесса взаимодействия АВ с поверхностью меди в пассивирующие растворы дополнительно вводилось небольшое количество (10÷100 мг/л) поверхностноактивного вещества неионогенного типа (синтанол ДС-10). Из приведенных на рис. 2 б данных видно, что изменение концентрации ПАВ в указанных пределах положительно сказывается на скорости протекания реакции между поверхностью меди и органическим соединением. Введение поверхностноактивного вещества в количестве 200 мг/л и более приводит к снижению количества адсорбировавшегося на поверхности меди органического соединения, по-видимому, из-за блокирования поверхности медной фольги молекулами ПАВ и препятствованию адсорбции и взаимодействию с ней молекул АВ.

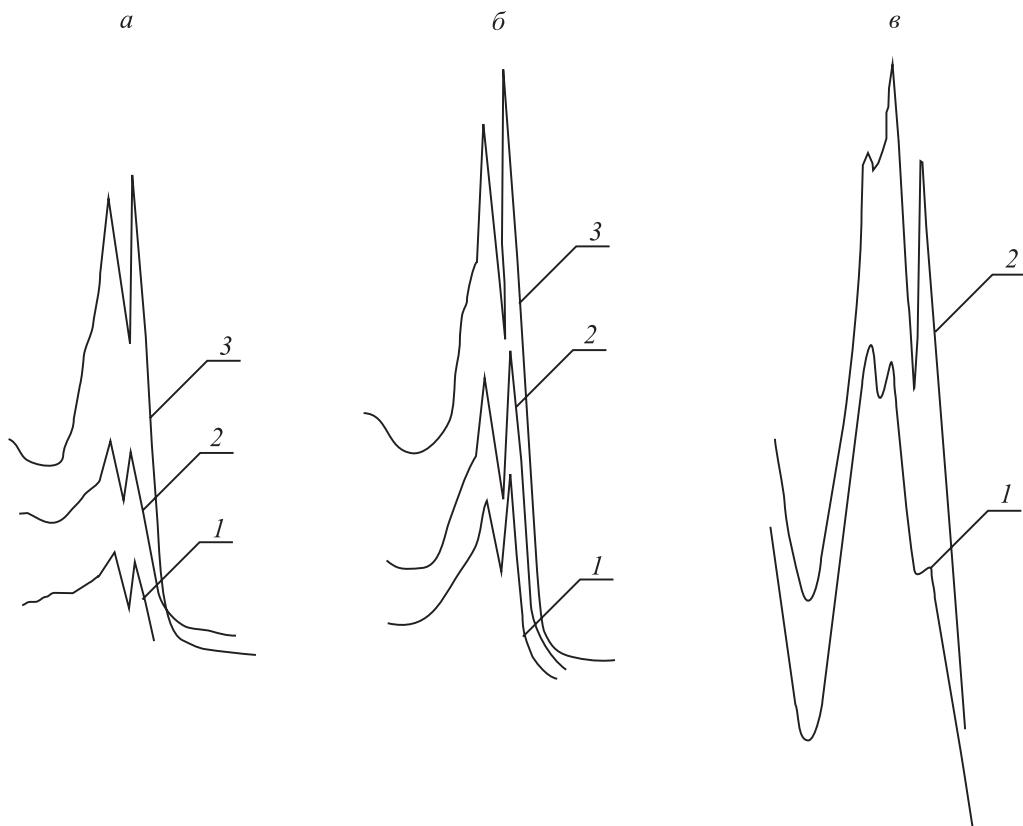


Рис. 2. Спектры поглощения растворов, полученных при растворении защитной органической пленки в подкисленном HCl спирте в зависимости от содержания: а – ацетата меди (1 – 0, 2 – 1, 3 – 2 г/л), б – неионогенного ПАВ (1 – 0, 2 – 10, 3 – 100 мг/л), в – из раствора оптимального состава 5 таблицы (1) и раствора фирмы Lantronik (2)

Толщина защитной пленки на поверхности меди определяется также температурой пассивирующего раствора и длительностью выдерживания в нем образца. Сопоставление спектров поглощения растворов, полученных при растворении сформировавшихся в различных температурных и временных условиях защитных пленок в спиртовом растворе соляной кислоты, показало, что для достижения толщины пленки 50 нм и более температура пассивирующего раствора не должна быть ниже 38 °C, а длительность обработки – не менее 0,5 мин. Увеличение длительности обработки до 2÷5 мин и температуры обрабатывающего раствора до 60÷80 °C приводит к увеличению толщины защитной пленки. Однако с ростом температуры пассивирующего раствора в результате испарения концентрация уксусной кислоты быстро снижается, что требует более частого контроля за ее содержанием, а длительная обработка экономически нецелесообразна.

Анализ совокупности приведенных данных и информации о паяемости образцов, обработанных в различных пассивирующих растворах (см. таблицу), позволил прийти к выводу, что в оптимальном варианте раствор может содержать (г/л): 2÷3 – активного вещества, 20÷60 – уксусной кислоты, 0,5÷2,5 – ацетата меди, 0,01÷0,1 – смачивателя. Нанесение пленок лучше всего проводить из нагретого до 38÷55 °C раствора в течение 0,5÷2 мин. По данным ВИМС, на обработанной в растворе оптимального состава в течение 1 мин при 40 °C (рис. 1 б) поверхности образца в указанных условиях формируется защитная пленка достаточно большой (60÷70 нм) толщины, наличие которой позволяет осуществлять пайку сразу после нанесения, после натурного хранения в течение 9 мес. и высокотемпературного прогрева при 200 °C (образец № 5, см. таблицу).

Сопоставление спектров поглощения растворов, полученных при растворении защитных пленок, сформированных в идентичных условиях из разработанного раствора оптимального состава и запатентованного раствора Mecseal фирмы Lantronik (Голландия), позволяет прийти к выводу, что их толщина примерно одинакова (рис. 2 *в*).

Исследование микрошероховатости поверхности образцов на профилометре показывает, что сформированная из разработанного в данном исследовании раствора в оптимальных условиях защитная пленка сглаживает рельеф поверхности меди, снижает ее шероховатость, что подтверждается и данными электронно-микроскопических исследований (рис. 3). На снимках морфологии поверхности медной фольги видно, что защитная пленка раствора Mecseal маскирует микрорельеф, характерный для необработанной поверхности меди (см. рис. 3 *а*), наличие пленки (см. рис. 3 *б*) приводит к ее выравниванию. Аналогичный эффект достигается при обработке меди в пассивирующем растворе состава № 5 (см. таблицу, рис. 3 *в*). Если же защитная пленка наносится с отступлениями от оптимальных условий (например, в отсутствие соли меди в растворе (образец № 2, см. таблицу)) и ее толщина невелика (≥ 10 нм), морфология поверхности меди с нанесенной защитной пленкой близка к морфологии поверхности необработанного образца (см. рис. 3 *а*, *г*).

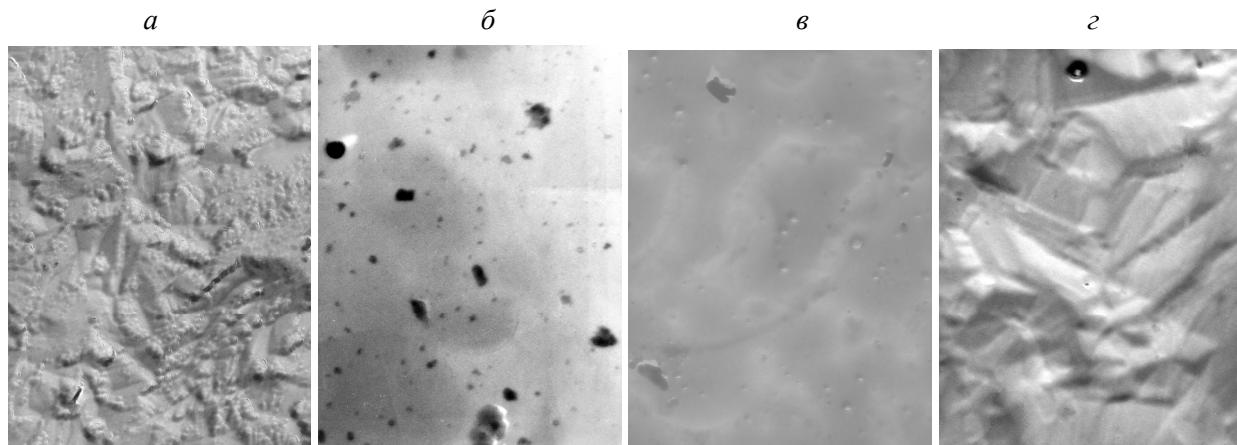


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки поверхности медной фольги после микротравления (*а*), обработки в растворе Mecseal (*б*), обработки в растворе состава 1 (*в*) и 5 (*г*) таблицы. Увеличение 15 тыс. раз

С использованием пассивирующего раствора оптимального состава в условиях лаборатории защитное покрытие нанесено на 100 серийных печатных плат НПО «Горизонт». Установлено, что по паяемости платы с пассивирующим слоем сразу после его нанесения, натурного хранения в течение 9 мес. и прогрева в течение 10 мин при 200 °C соответствуют требованиям ГОСТ 23752-79. Дополнительные исследования показали, что как до, так и после хранения такие платы пригодны также для пайки «волной». В процессе типовых испытаний установлено: по основным техническим параметрам платы, защищенные разработанным авторами статьи раствором, не уступают платам, обработанным в закупаемом в Голландии растворе Mecseal. Поэтому имеются основания утверждать, что созданный раствор может быть использован взамен импортируемого. Ориентировочная стоимость 1 л пассивирующего раствора составляет около 5 долларов, что ниже стоимости зарубежных аналогов в 2–2,5 раза.

* * *

Установлено, что медную фольгу на поверхности стеклотекстолита, используемого при производстве печатных плат, можно защитить от процесса окисления, затрудняющего пайку печатных плат, путем кратковременной (0,5–2,0 мин) обработки в подогретом до 38–55 °C водном пассивирующем растворе, включающем активное органическое вещество из класса замещенных азолов, уксусную кислоту, ацетат меди в количестве 2÷3, 20÷60, 0,5÷2,5 г/л соответственно и 10÷100 мг/л поверхностно-активного вещества неионогенного типа. Формируемое защитное покрытие по своим параметрам (толщине слоя, пригодности к пайке, в том числе и «волной») не уступает зарубежным аналогам и может быть рекомендовано для его замены в плане импортозамещения. Использование такого раствора позволит снизить себестоимость, материально- и энергоемкость в сравнении с процессом нанесения ПОС.

1. Галецкий Ф.П. // Экономика и производство. Электронный дайджест. 2000. № 12. С. 1.
2. Сагано М., Нант Дж. // Rockwood Electrochemicals. Electronic Dijest. 2003. Р. 1.

3. Information of USA Environment Protection Agency. 2001. P. 6.
4. Степанова Л.И., Пуровская О.Г. Перспективные растворы травления меди с пероксидом водорода и серной кислотой: Тез. докл. XVIII Междунар. науч.-техн. конф. «Химические реагенты, реагенты и процессы малотоннажной химии “РЕАКТИВ-2005”», Минск, 18–21 окт. 2005 г. Мн., 2005. С. 56.
5. Lewis G. // Corrosion. 1982. Vol. 22. № 6. P. 579.
6. Xue G. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1988. № 6. P. 1487.
7. Huang C.H. // Plat. Surf. Finish. 1986. Vol. 73. № 6. P. 96.
8. Corrosion USA. 1979. Vol. 35. № 5. P. 193.
9. Notoya T., Poling G.W. // Boshoku Gijutsu. 1981. Vol. 30. P. 381.
10. Musiani M.M., Mengoli G., Fleischman M., Lowry R.B. // J. Electroanal. Chem. 1987. Vol. 217. P. 187.
11. Пат. США № 5 435 860, 5 439 783, 1995; 5 498 301, 5 560 785, 5 795 409, 5 476, 1996; 5 373 656, 1993. Евр. пат. № 0595 343 A2, 1993. Пат. Великобритании № 2 331 999A, 2 336 378, 1999. 2 336 3782 336 378. Заявки Японии № 05.165.585; 05.98.474; 05.202.492; 05.00.392; 05.156.475, 1993; 06.173.023; 06.128.767; 06.85.455; 06.173.021; 06.173.022; 06.88.258; 06.116.763, 1994.
12. Proceeding (Chem. Sci). 2000. Vol. 112. № 5. P. 1.
13. Carano M. // Technical Bulletin of Rockwood Electrochemicals. 2003. P. 1.
14. Bastecki C. // Alpha Metals- Internal Technical Report. 1996. March. P. 1.
15. Степанова Л.И., Пуровская О.Г. Органическое соединение для формирования защитной пленки на медной поверхности с целью сохранения ее паяемости во времени. Заявка на патент РБ. 2008 г.

Поступила в редакцию 21.07.09.

Лариса Ивановна Степанова – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник.

Ольга Геннадьевна Пуровская – научный сотрудник.