

А.А. Хмыль, В.Л. Ланин, В.А. Емельянов

**ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ
В ИЗДЕЛИЯХ ЭЛЕКТРОНИКЕ**

Минск, 2017

УДК 621.357 (083)

Хмыль, А.А. Гальванические покрытия в изделиях электроники / А.А. Хмыль, В.Л. Ланин, В.А. Емельянов, — Минск : Интегралполиграф, 2017. — 453 с. — ISBN 978-8473—

Современный этап развития электронной промышленности характеризуется интенсивным применением гальванических покрытий в производстве изделий электроники, что обусловлено их уникальными физико-механическими и электрофизическими свойствами: высокой электрической проводимостью, стойкостью к воздействию агрессивных сред и жестких условий эксплуатации, высоким сопротивлением механическому и эрозионному износу, хорошей паяемостью и свариваемостью.

В монографии обобщены результаты разработок и исследований в области электрохимических процессов, протекающих в условиях нестационарного электролиза, влияния подготовительных операций на качество покрытий, управления качеством покрытий посредством модификации составов электродитов и применения различных форм периодического тока, лазерной активации электрохимического формирования покрытий, обеспечения паяемости и свариваемости покрытий, создания новых видов программно-управляемого оборудования гальванических производств.

Книга предназначена для инженерно-технических специалистов, аспирантов и студентов технических вузов, специализирующихся в области технологии нанесения гальванических покрытий в производстве изделий электроники.

Рецензенты:

академик НАН Беларуси,

доктор технических наук, профессор С.А. Чижик

доктор физико-математических наук С.С. Грабчиков

* 2017 А.А. Хмыль,
В.Л. Ланин,
В.А. Емельянов

ISBN 978—3—8473—

Список принятых сокращений

- АИГ - алюмо-иттриевый гранат
АМЛГП – автоматизированная многопроцессная линия гальванических покрытий
АО - автооператор
АСМ – атомно-силовой микроскоп
БИС – большая интегральная микросхема
ВТк – выход по току катодный
ГВ – гальваническая ванна
ГИС – гибридная интегральная схема
ГЛ – гальваническая линия
ГцК – гранецентрированная кубическая (решетка)
ЗТВ – зона термического влияния
ИК – инфракрасный
ИМС – интегральная микросхема
ИПТ – источник периодического тока
ИТ – импульсный ток
КММС – композиционно-модулированные микроэлектронные системы
КПК – катодная поляризационная кривая
КЭП – композиционные электрохимические покрытия
ЛИ – лазерные излучения
МСБ – микросборка
МЭМС – микроэлектромеханическая система
ОКГ – оптический квантовый генератор
ПАВ – поверхностноактивные вещества
ПКЭП – поликомпозиционные электрохимические покрытия
ПП – печатная плата
ППП – полупроводниковый прибор
ПР – программируемые режимы
ПТ – постоянный ток
ПУНЭЛ – программно-управляемый источник нестационарного электролиза
РСт, РСм – рассеивающая способность электролита по току, по металлу
РТ – реверсный ток
РЭА – радиоэлектронная аппаратура
СБИС – сверхбольшая интегральная схема

СВЧ – сверхвысокая частота
СНЭЛ – система нестационарного электролиза
СОЖ – охлаждающие жидкости
СОК – система оптического контроля
СЭМ – сканирующий электронный микроскоп
ТЗС – термозвуковая сварка
ТКС – температурный коэффициент сопротивления
ТМС – технические моющие средства
ТНЗ – точка нулевого заряда
УДА – ультрадисперсный анализ
УЗС – ультразвуковая сварка
УФ – ультрафиолетовый
ФКП – фактическая площадь контакта
ФЭП – функциональные электрохимические покрытия
ЧПУ – числовое программное управление
ЭПО – электролитно-плазменная обработка
ЭРЭ – электрорадиоэлементы

ВВЕДЕНИЕ

Современный этап научно-технического прогресса характеризуется бурным развитием электронной, радиотехнической и электротехнической промышленности, интенсивным внедрением выпускаемой продукции в многочисленных сферах человеческой деятельности: космос, медицина, транспорт, связь и др. Но созданные радиотехнические и электронные устройства, комплексы и системы различного назначения эффективно выполняют предписанные им функции только при условии обеспечения изготовителем высокой степени их надёжности. Производство высоконадежных изделий включает широкое использование тонкопленочных систем металлизации в виде функциональных электрохимических покрытий (ФЭП), которые наносят на поверхность конструкционных материалов при изготовлении электрических контактов, пассивных электрорадиоэлементов (ЭРЭ), печатных плат (ПП), полупроводниковых приборов (ППП), интегральных схем (ИМС) и микросборок (МСБ), микроэлектромеханических систем (МЭМС), элементов устройств СВЧ и многих других специальных деталей электронной аппаратуры [1].

Широкое использование в радиоэлектронике ФЭП обусловлено уникальными свойствами наносимых слоев, которые не могут быть достигнуты физическими методами, а так же технологическими возможностями метода электрохимического осаждения. Наиболее важными свойствами являются: высокая электрическая проводимость и её постоянство во время эксплуатации, коррозионная стойкость в агрессивных средах и жестких условиях эксплуатации, низкие значения контактного сопротивления и термо-Э.д.с., способность противостоять термоударам, высокое сопротивление механическому и эрозионному износу, хорошая обрабатываемость, паяемость и свариваемость, высокие отражательная способность и усталостная прочность, низкие внутренние напряжения и др. [2]. В совокупности перечисленные физико-механические свойства ФЭП определяют не только работоспособность элементной базы, отдельных электронных модулей, но и надежность электронной аппаратуры в целом. К технологическим возможностям метода относятся высокая производительность, **низкие температуры** проведения процессов, широкая универсальность, получение разнообразных по природе, структуре, составу и свойствам слоев (металлы, сплавы, композиты, диэлектрики), их высокая частота, простота оборудования и его низкая стоимость, легкость управления и регулирования свойств.

Среди специальных электрохимических систем металлизации, обеспечивающих высокое качество и надежность электронной аппаратуры, выделяются покрытия благородными металлами (золотом, серебром, палладием и сплавами на их основе), которые в наибольшей степени обладают перечисленными выше свойствами. Но интенсивное использование в технике благородных металлов неизбежно ведет к дисбалансу между производством и потреблением. В мире наблюдается тенденция к снижению объемов добычи золота, серебра, палладия из-за истощения природных ресурсов и увеличению их стоимости [3,4].

В тоже время постоянное совершенствование, усложнение и создание новых образцов техники, увеличение объемов выпуска, повышение точности, надежности и универсальности электротехнических и радиоэлектронных устройств предъявляют непрерывно растущие требования к качеству наносимых слоев. Гальванические процессы и **покрытие** относятся к финишным операциям и во многом определяют стоимость и конкурентоспособность выпускаемой аппаратуры на международном рынке. Удовлетворить этому комплексу возросших требований можно лишь основываясь на новых принципах и системах металлизации, промышленных способах их реализации.

Анализ тенденции развития электрохимических процессов в радиоэлектронике показывает, что в науке наметились два основных направления решения этой проблемы. Первое из них объединяет традиционные (стационарные) методы изменения физико-химических условий электролиза: разработка новых электролитов, введения поверхностно-активных веществ (ПАВ), подогрев и перемешивание растворов, которые имеют хорошую теоретическую базу и широко используются на практике [1,5-9]. В последние годы все более широкое распространение получает новое научное направление – нестационарный электролиз, основанный на применении разнообразных форм периодического тока для эффективного воздействия на структуру и свойства гальванических покрытий [10-13]. Несмотря на известные достоинства нестационарных процессов электролиза, их промышленное освоение сдерживается из-за ограниченности исследований, недостаточной изученности закономерностей электроосаждения и отсутствия мощных источников питания гальванических ванн с широким диапазоном изменения параметров. В этой области и до настоящего времени преобладают разрозненные экспериментальные исследования, характер которых определяется конкретной практической задачей.

Проведенные авторами исследования, а так же результаты других авторов [14,15] показали, что максимального эффекта при получении тонких плёнок металлов, сплавов и композиционных материалов с требуемыми уникальными свойствами можно достичь рациональным сочетанием традиционных методов с нетрадиционными: комбинирование форм периодического тока, программным изменением режима электролиза, и стимулированием электроосаждения пленок лазерным излучением [16,17], возбуждением в электролите плазмы [18], введением в металлическую матрицу различных органических и неорганических наполнителей [19]. Однако отсутствие достаточно развитой теории электроосаждения в нестационарных условиях электролиза, механизма подбора состава электролита для определенной формы тока, закономерностей формирования многослойных структур не позволяет с единых методологических позиций целенаправленно воздействовать на процесс электроосаждения, управлять свойствами тонких пленок и разрабатывать новые эффективные технологические процессы. Современный уровень развития математических методов и вычислительной техники позволяет для решения указанной задачи использовать математическое моделирование всего комплекса динамических процессов электролиза.

Глава 1.

Гальванические покрытия в изделиях электроники

1.1. Назначение и классификация покрытий

Наиболее массовыми видами изделий, выпускаемыми электронной промышленностью, являются корпуса современных микроэлектронных устройств, обеспечивающих защиту от воздействия окружающей среды, внешних механических нагрузок и электромагнитных полей, электрическое соединение выводов и монтаж кристалла, отвод тепла от кристалла или подложки. Для выполнения всех перечисленных функций металлические части корпусов ИМС, больших интегральных схем (БИС) и микросборок в настоящее время гальванически защищаются функциональными покрытиями. Материал покрытий должны иметь низкое электрическое сопротивление, хорошее сцепление с основным металлом корпуса, обладать хорошей паяемостью и свариваемостью [1].

Корпус предохраняет кристалл, подложку или плату не только от механических повреждений, но и от газообразных химических соединений, солей, паров воды, которые приводят к коррозии и разрушению прибора. Поэтому одним из основных требований, предъявляемых к материалу покрытия корпуса, является высокая коррозионная стойкость к воздействию окружающей среды. Микроэлектронные приборы, предназначенные для работы в областях с тропическим климатом, не должны подвергаться коррозии в условиях повышенной влажности (96-98%) и температуры (40°C), покрываться плесенью и разрушаться под действием соляного тумана [20].

Микробиологические коррозионные поражения могут возникать в результате жизнедеятельности большого класса тропических грибов, продуктом которых являются органические кислоты, хорошо растворимые в тонких пленках влаги, конденсируемой на поверхности изделий при смене температуры. При эксплуатации в нормальных условиях коррозия часто возникает от захвата руками, поскольку после прикосновения пальцев на поверхности остаются следы пота, состоящие из воды (на 98-99%), а также органических и неорганических соединений, среди которых наибольшую концентрацию (около 2,5-3,0 г/л) имеет хлорид натрия. Признаки данного типа коррозии появляются через несколько недель или месяцев хранения изделий.

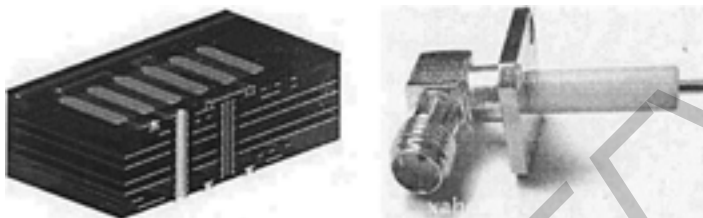
Другим важным требованием, предъявляемым к покрытию корпусов, является обеспечение надежной герметизации. Высокое качество последней (уровень натекания не свыше $(6-7) \cdot 10^{-9}$ м³Па/с, среднее время безотказной работы - 25 лет) достигается в том случае, если изделие герметизируется в вакууме или сухой инертной атмосфере при точке росы -60°С. В противном случае влага и все загрязнения, в том числе и флюсовые, оказавшиеся в корпусе после герметизации, воздействуют на ИМС в течение всего срока службы, приводя к растворению металлизации и деградации параметров прибора [21].

Основными методами герметизации корпусов ИМС, БИС и микросборок являются шовная контактная сварка, при которой достигаются высокие производительность и процент выхода годных изделий (98-99), а также пайка легкоплавкими припоями. Сварное соединение получают при расплавлении гальванических покрытий, наносимых на корпуса из ковара (сплав 29Н18К), с образованием наплыва грата. Герметичность и прочность сварного соединения обеспечиваются при ширине наплыва грата большей или равной половине толщины крышки. При герметизации корпусов без золотого покрытия температура сварки значительно увеличивается, что приводит к растрескиванию диэлектрика под металлическим ободком в результате термоудара [22]. К недостаткам такой сварки относятся также низкая стойкость электродов, нестабильность размеров сварного шва, приводящая к перегреву корпуса или непровару, а также значительному разогреву подложки (до 110°С).

Герметизация пайкой имеет свои трудности. Бесфлюсовая пайка золоченых корпусов мягкими припоями не обеспечивает требуемой надежности шва. При кратковременных температурных воздействиях (свыше 100°С) золотое покрытие на поверхности крышки и основания растворяется в твердом припое, по границам шва выделяются интерметаллические фазы, в результате чего происходит потеря герметичности [23]. Поэтому пайку золоченых корпусов ИМС ведут при полном растворении покрытия в припой и смачивании последним подслоя (например, никеля). Однако в случае тонких золотых покрытий (до 3 мкм), имеющих минимальную пористость (не более 4-5 пор/см²), затруднена смачиваемость материала подслоя вследствие его локального окисления.

Присоединение кристалла или подложки к корпусу должно создавать электрический невыпрямляющий контакт с низким переходным сопротивлением. Омический контакт с кристаллом из кремния обеспечивается путем пайки кристалла на эвтектику «золото-кремний».

Эвтектика образуется в процессе пайки взаимным растворением материала кристалла и золотого покрытия посадочной площадки корпуса с последующей совместной кристаллизацией золота и кремния. Температура плавления эвтектики 380°C , что позволяет использовать термокомпрессионную микросварку для разварки выводов и герметизацию



ацию корпуса пайкой при нагреве кристалла до 320°C [21].

Золотое покрытие широко применяется в производстве печатных и многослойных плат для обеспечения стабильных электрических свойств и паяемости проводников, а также для контактных поверхностей соединителей различной конструкции, что обеспечивает стабильность контактного электрического сопротивления (рис. 1.1).

а) б)
Рис. 1.1. Многослойная печатная плата с металлизацией сквозных отверстий (а) и СВЧ разъем для работы на частоте до 20 ГГц (б)

Контактное сопротивление покрытий из благородных металлов зависит от материала подслоя, температуры хранения и эксплуатации, режима электролиза и типа электролита. Для золотых покрытий оно находится в пределах (0,25-0,5 мОм) и вполне отвечает требованиям, предъявляемым к контактным устройствам, так как обладает стабильностью значения во времени, при повышенных температурах, под действием окружающей среды. На серебряных покрытиях, эксплуатируемых во влажной среде, содержащей сернистые соединения, образуются сульфидные пленки, которые вызывают возрастание контактного сопротивления до 100 Ом при нагрузке 1,57 Н и напряжении 50 мВ [5].

Важным свойством гальванического покрытия корпусов ИМС является хорошая свариваемость при подсоединении проволочных выводов. В настоящее время до 60% приборов имеют проволочные выводы из золота или алюминия, для подсоединения которых используют термокомпрессионную или ультразвуковую сварку. Ее прочность должна обеспечивать для проволоки диаметром 39 мкм усилие отры-

ва 20-24 г, диаметром 27 мкм – 10-12 г. Такие сочетания контактов, как золотая проволока – алюминиевая пленка или алюминиевая проволока - золотая пленка, не обеспечивают достаточную надежность при повышенных рабочих температурах ИМС в результате встречной диффузии алюминия и золота. Образующиеся в результате диффузии фазы имеют низкую прочность и высокое электрическое сопротивление [24].

Использование никелированных корпусов позволяет отказаться от золотого покрытия и выполнить ультразвуковую сварку (УЗС) алюминиевой проволоки и контактной площадки с напылением никелем толщиной 1-2 мкм при тех же режимах, что и в случае алюминиевых контактных площадок. При гальваническом покрытии контактных площадок никелем или его химическом нанесении необходимо обеспечить высокую пластичность металла, малую высоту микронеровностей - не более 2,5 мкм (10-й класс чистоты поверхности) и отсутствие пор [25].

Гальванические покрытия корпусов ИМС и микросборок помимо перечисленных выше требований должны иметь высокую прочность сцепления сосновой, которая во многом зависит от технологии подготовки покрываемых деталей и соблюдения режимов осаждения. На прочность сцепления влияет также конструктивная форма изделия - наличие острых кромок, углов, пазов, где возможно отслаивание покрытий. Не менее важен контроль внутренних напряжений осаждаемых гальванических покрытий, поскольку под действием высоких внутренних напряжений возможно их растрескивание [2].

Таким образом, эффективная защита и надежная работа электронных приборов во многом зависит от соответствия электрофизических и механических свойств гальванических покрытий корпусов установленным в промышленности требованиям.

1.2 Гальванические покрытия в технологии печатных и многослойных плат

Гальваническую металлизацию в производстве печатных плат (ПП) применяют: для образования проводящего рисунка схемы с толщиной меди в отверстиях не менее 25 мкм; для предварительного увеличения тонкого слоя химической меди до толщины 5-8 мкм с целью последующего формирования рисунка схемы; для нанесения металлического резиста, например олово-свинец, толщиной 10-20 мкм либо специальных покрытий золотом, серебром толщиной 2-5 мкм [26].

Гальванический метод нанесения металлических покрытий был изобретен в 1837 г. в России электротехником Б.С. Якоби и заключается в том, что деталь, подлежащая покрытию, помещается в электролитно-водный раствор солей металла в качестве катода, а анодом является осаждаемый металл (медь). Необходимые для восстановления электроны поступают от внешнего источника постоянного тока. Под

действием напряжения ионы металла движутся к катоду, присоединяют электроны и осаждаются на нем как нейтральные атомы (рис. 1.2). Понятия «анод» (от греч. anodos – движение вверх, восхождение) и «катод» (от греч. kathodos – ход вниз) введены М. Фарадеем для обозначения направлений движения частиц, выделенных на электродах. Реакция восстановления меди

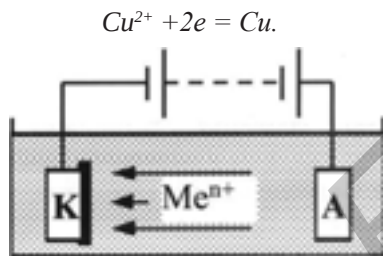


Рис.1.2. Схема гальванической металлизации

Количественно гальваническая металлизация описывается первым законом Фарадея, согласно которому, масса выделяемого вещества при электролизе пропорциональна прошедшему через электролит количеству электричества It :

$$M_T = k I t, \quad (1.1)$$

где k – теоретический электрохимический эквивалент, пропорциональный молярной массе m и обратно пропорциональный химической валентности металла n (второй закон Фарадея): $k = m/(F \cdot n)$; F - постоянная Фарадея (96 500 г/(А•с)).

Для двухвалентной меди $k = 1,186$ г/(А•с), однако на практике теоретическое значение электрохимического эквивалента не достигается из-за побочных процессов, например осаждения водорода. Поэтому второй, не менее важной, характеристикой процесса гальванической металлизации является катодный выход металла по току:

$$n_k = \frac{M_p}{M_T} \bullet 100\%, \quad (1.2)$$

где M_p – реальное количество выделившегося на катоде металла.

Время для нанесения покрытия заданной толщины δ , считая, что масса

$$M_p = \rho_M S_k \delta, \quad (1.3)$$

где ρ_M – плотность металла; S_k – площадь катода, определяется в соответствии с уравнениями 1.1 – 1.3:

$$t = \frac{\rho_M S_k \delta}{K I n_k} \quad (1.4)$$

Для предварительной металлизации (затяжки) отраслевыми стандартами рекомендуются борфтористоводородные и сернокислые электролиты меднения. Первый состоит из: 230-250 г/л борфтористой меди $Cu(BF_4)_2$ – источника ионов; 5-15 г/л борфтористоводородной кислоты HBF_4 , вводимой для повышения электропроводности электролита; 15-40 г/л борной кислоты H_3BO_3 , необходимой для стабилизации электролита. Процесс ведут при температуре $(20 \pm 5)^\circ C$, катодной плотности тока 3-4 А/дм², скорости осаждения 20-30 мкм/ч. Достоинства электролита – большая концентрация меди, высокая скорость ее осаждения, покрытие получается более мелкокристаллическое, чем из сернокислого электролита. Недостаток – высокая агрессивность электролита. Лучшей рассеивающей способностью характеризуется сернокислый электролит с комплексной добавкой следующего состава: 60-70 г/л сернокислой меди; 150-180 г/л серной кислоты; 0,03-0,06 г/л хлористого натрия; 1-3 мл/л комплексной добавки (трилон Б).

Электролитический сплав олово-свинец должен иметь состав, приближающийся к эвтектическому, что обеспечивает в дальнейшем его оплавление при минимальной температуре и хорошую паяемость ПП. Это достигается определенным процентным содержанием олова и свинца в электролите, строгим поддержанием режима осаждения. Осаждение покрытия олово-свинец ведут в борфтористоводородном электролите следующего состава: 13-15 г/л Sn^{2+} , 8-10 г/л Pb^{2+} , 250-300 г/л HBF_4 , 20-30 г/л H_3BO_3 , 3-5 г/л комплексных добавок. Аноды изготавливают из сплава, содержащего 61 % олова и 39 % свинца. Процесс осаждения ведут при температуре $(20 \pm 5)^\circ C$, плотности тока 1-2 А/дм², скорость осаждения при этом составляет 1 мкм/мин.

В качестве оборудования используют автоматические программно-управляемые автооператорные линии, имеющие ванны с автоматическими регуляторами температуры и пневматическими механизмами для покачивания штанг. Для улучшения паяемости гальваническое покрытие сплавом олово-свинец оплавляют, используя установки с

ИК-нагревом, которые состоят из верхнего и нижнего блоков отражателей, между которыми проходит конвейер с ПП. ИК-лампы, установленные в фокусе эллиптического отражателя, фокусируют световой поток на поверхность плат, в результате сплав олово-свинец оплавливается и приобретает структуру металлургического сплава. Температура зоны предварительного нагрева составляет 200 °С, а зоны оплавления – 400 °С ±5 %. Скорость движения конвейера 0,05-0,5 м/мин, потребляемая мощность 51,5 кВт. Свойства электролитических покрытий печатных плат приведены в табл. 1.1 [26].

Сочетание увеличивающегося числа слоев (толщины панели) и уменьшающегося размера монтажных отверстий приводит к повышенным значениям характеристического отношения (табл. 1.2). Его получают делением толщины панели на диаметр отверстия. Стандартные электролизные ванны постоянного тока (ПТ) не справляются с металлизацией таких геометрий. В этом случае требуется изменение концентраций составляющих электролита. В общем случае, понижение концентрации меди и увеличение концентрации кислоты улучшает равномерность распределения покрытия в сквозных отверстиях. Патентованные добавки также способствуют улучшению покрытия сквозного отверстия.

Таблица 1.1 – Свойства электролитических покрытий печатных плат

Свойство	Cu	Ni	Au	SnPb	Sn
Точка плавления, °F	1980	2600	1945	361	450
Твердость, VHN	150	250	150	12	4
Кэфф. теплопроводности $\times 10^{-6}/^{\circ}F$	9,4	8,0	8,2	12,2	12,8
Проводимость, %IACS	101	25	73	11,9	15,6
Удельное сопротивление, мкОм/см	1,67	6,8	2,19	14,5	11,1
Теплопроводность, CGS°C	0,97	0,25	0,71	0,12	0,15
Осажденные граммы за А-час	1,186	1,095	7,348	3,865	2,214

Таблица 1.2 - Электролитические растворы для металлизации отверстий с различными характеристическими отношениями

	Состав при высоком характеристическом отношении	Состав при среднем характеристическом отношении	Состав при низком характеристическом отношении
Характеристическое отношение	>8:1	3:1 -8:1	<3:1
Сульфат меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	45 г/л	60 г/л	75 г/л
Свободная серная кислота 66 °Be, марка для электроники	300 г/л	260 г/л	225 г/л
Ион хлора (Cl)	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$

Сульфат меди является источником металла. Низкое содержание меди ведет к прожиганию покрытия при больших токах, высокое – к образованию шероховатости и снижению рассеивающей способности. Серная кислота увеличивает проводимость электролита и дает возможность повысить плотность тока при осаждении. Содержание ионов Cl должно находиться на уровне $(5-8) \cdot 10^{-5}$. При малом содержании (ниже $3 \cdot 10^{-5}$) покрытие получается тусклым, грубым и ступенчатым. При большом содержании (свыше $12 \cdot 10^{-5}$) осаждаемое покрытие также будет тусклым и крупнозернистым. Использование деионизованной воды с низким содержанием хлора и железа улучшает качество медных покрытий.

Осаждение покрытий ведут при постоянном перемешивании электролита подачей сжатого воздуха и его постоянной фильтрации, при комнатной температуре, что повышает разрешающую способность электролита. Через каждые 1500 А·час проводят обработку ванны активированным углем для удаления органических загрязнений. Содержание металлов в электролите не должно превышать следующих значений: Cr – $2,5 \cdot 10^{-5}$, Sn – $3 \cdot 10^{-4}$, Sb – $2,5 \cdot 10^{-5}$.

1.3 Покрyтия токоведущих элементов аппаратуры

По проявляемому механизму защиты все электрохимические покрытия делятся на анодные и катодные. Лучшими защитными свойствами обладают первые, имеющие более высокий электроотрицательный потенциал по отношению к основному металлу изделия, благодаря чему обеспечивается электрохимическая защита последнего от коррозии. Защитные свойства таких покрытий в меньшей степени зависят от их пористости, так как в очаге коррозии анодному растворению подвергается само покрытие.

Катодные покрытия, к которым относится большинство благородных металлов, должны полностью изолировать металл корпуса от воздействия окружающей среды, что может быть обеспечено только при отсутствии пор в осадках. Пористость этих покрытий зависит как от их толщины, так и от микрогеометрии покрываемой поверхности. Защитные свойства золотых покрытий сохраняются при пористости не свыше 4-6 пор/см². Уменьшение пористости достигается нанесением промежуточных подслоев из никеля и других металлов, электрополировкой поверхности основного металла и т.д.

Одним из важнейших и широко применяемых видов функциональных покрытий корпусов ИМС и непланарной стороны кремниевых кристаллов являются покрытия на основе золота. Золото обладает уникальными свойствами, которых не имеют другие металлы. Оно отличается самой высокой стойкостью к воздействию агрессивных сред, по электро- и теплопроводности уступает лишь серебру и меди. Особенно важно для микроэлектроники то, что золото образует низкотемпературные соединения эвтектического типа с кремнием, германием и индием, которые обладают проводимостью определенного типа. Отсутствие оксидных пленок и высокая пластичность золота создают условия для получения микросоединений термокомпрессией при температуре 300-320 °С, а также паяных соединений кристалла с корпусом. Сфера применения покрытий из благородных металлов достаточно широка, так как они обладают комплексом уникальных свойств, а именно; высокими коррозионной стойкостью, электро- и теплопроводностью, хорошей паяемостью и свариваемостью. Технологические свойства отдельных видов покрытий из благородных металлов применительно к корпусам ИМС и микросборок приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3 – Свойства покрытий на основе благородных металлов

Тип покрытия	Микро-твердость при нагрузке 20г, $\times 10^8 \text{ Н/м}^2$	Внутренние напряжения первого рода, МН/м ²	Контактное сопротивление при токе 100мА, нагрузке 50г, мОм	Удельное сопротивление, мОм·м	Отражательная способность, %	Износостойкость сплавов по отношению к основному металлу, отн. ед.	Коэффициент растекания припои ПОС61, %
1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Au</i>	8,3-9,8	58,0-68,6	2-7	0,035-0,050	15-17	1	0,91
<i>Au-Co</i> (5% Co)	24,6-28,6	170-220	3-9	0,14	–	10	–
<i>Au-Ni</i> (5% Ni)	18,6-27,4	–	4-10	0,15	–	6-9	–
<i>Au-Cu</i> (10% Cu)	19,1-26,5	19,6	–	0,085-0,160	–	1-3	–
<i>Au-Ag</i> (30% Ag)	15,2-18,1	–	2,6	0,125	–	9	–
<i>Ag</i>	7,8-11,7	12,0	1,6-1,9	0,018-0,027	80	1	0,88
<i>Ag-Ni</i> (6,2% Ni)	12,7-16,6	–	3,0	0,4	22-25	9	–
<i>Ag-Pd</i> (5,8% Pd)	16,8-19,6	22,0	2,2-2,4	0,052-0,090	–	10-15	–
<i>Ag-Sb</i> (3% Sb)	13,7-17,6	9,8-19,6	2-3	0,099	60-80	6-9	–

Продолжение таблицы 1.3

1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Pd</i>	16,6-17,6	392-495	10,0	0,107	58-70	1	0,82
<i>Pd-Ni</i> (30% Ni)	32,3-49,0	250-490	10,0	-	-	14-20	-
<i>Pd-Co</i> (25% Co)	31,4	294-300	6,5	-	-	20-25	-
<i>Pd-Sn</i> (25% Sn)	17,6-45,1	245-401	11,0	-	-	-	-
<i>Pd-Bi</i> (20% Bi)	19,6-21,5	78-88	7-10	-	-	-	-
<i>Pd-Cd</i> (20% Cd)	22,5	300-310	5,6	-	-	-	-
<i>Pd-In</i> (12% In)	-	27-31	-	-	-	-	0,85
<i>Pd-Sb</i> (5% Sb)	35,3-41,2	68-88	9-10	-	-	3-5	0,80
<i>Pd-Au</i> (25% Au)	16,0	180-225	5,8	-	-	-	-
<i>Pd-Mn</i> (8% Mn)	29,0	14-29	10,5	-	-	-	-

Золотые покрытия в основном осаждаются из кислых или щелочных цианистых растворов, причем последние способствуют формированию матовых осадков с крупнозернистой структурой. Структура этих покрытий практически повторяет подложку, не меняя при этом ее шероховатости. Покрытия из кислых электролитов получаются блестящими и не требуют дополнительной механической обработки или химической полировки. Покрытия из цианистых растворов, склонны к образованию шероховатых поверхностей с микровыступами размером 0,1-1,0 мкм и плотностью расположения 108/см², что обуславливает характерный коричневый цвет осадков. Их обычно крацуют для получения блеска

Свойства золотых покрытий во многом зависят от наличия примесей в электролитах. Металлические примеси вызывают изменение контактного сопротивления, износостойкости, твердости, прочности сцепления с основой, паяемости. Поэтому содержание железа и свинца в покрытиях не должно превышать 0,1 %, кобальта и никеля - 0,04 %. Органические примеси, например, углерод, при содержании выше 0,5 % снижают блеск, повышают пористость и внутренние напряжения, ухудшают свариваемость и паяемость. Толщина золотых покрытий, наносимых из кислых и цианистых электролитов, составляет 3-5 мкм. Дальнейшее ее уменьшение ограничено пористостью покрытий, особенностями распределения металла при осаждении на различные поверхности корпуса ИМС. В отечественной практике разработан электролит низкопористого золочения для нанесения осадков толщиной 1,5-2,5 мкм со стабильными параметрами и большим сроком службы. В состав лимоннокислого электролита введен таллий в количестве 2 мл на 1 г золота. Наиболее плотные низкопористые покрытия получали при плотности тока 0,1 А/дм² и температуре 50°C [27].

На распределение металла при осаждении влияет целый ряд взаимосвязанных факторов: вид оборудования (ванна или барабан), тип электролита, условия осаждения. Поэтому средняя толщина покрытий на деталях может быть в ряде случаев на 1-2 мкм ниже требуемой. Исследования золотого покрытия на корпусах ИМС радиоизотопным методом на «Бетамикрометре-2» показали, что при использовании барабана золото, в основном, осаждается на выпуклой части детали: на дне с внешней стороны толщина слоя достигает 8-12 мкм, на выводной рамке и ободке от 3 до 6 мкм, а на самом ответственном участке (донышке) - ниже допустимого значения. Замена барабана на специальные подвески вызывает

некоторое увеличение трудоёмкости при загрузке, но обеспечивает равномерное осаждение металла толщиной 4 ± 2 мкм и создаёт предпосылки к уменьшению толщины слоя покрытия [28].

Хорошее распределение толщины покрытия получено в результате применения приспособления для магнитной загрузки деталей, где детали магнитом удерживаются в стенках кассет, а затем закрепляются проволокой, служащей токопроводом. Путем подбора диаметра отверстий в стенках и крышках кассеты получают разные по толщине дифференцированные покрытия. На участках, обращенных к аноду, толщина покрытия в 4-5 раз больше, чем на участках, удаленных от анода. Поскольку соотношение анодных и катодных поверхностей изменяется, расход анодов сокращается в 3 раза. Дифференцированный способ покрытия плоских деталей позволяет экономить до 70 % металла [29].

Использование сплавов золота с кобальтом или никелем, содержащих 0,5-5,0 % легирующих компонентов, способствует уменьшению толщины золотых покрытий в 1,5-2,0 и увеличению их износостойкости в 5-7 раз, обеспечению высокой коррозионной стойкости и хорошей паяемости покрытий. Электролиты для нанесения сплавов *Au-Co* и *Au-Ni* применяются в отечественной и зарубежной практике для покрытия контактов разъемов, плат печатного монтажа [30].

Сплав *Au-Cu*, содержащий 10-15 % меди, имеет мелкокристаллическую структуру, более твердый и изнаноустойчивый по сравнению с чистым золотом и является самым твердым из всех его сплавов. Он применяется в электронной технике для покрытия корпусов полупроводниковых приборов и ИМС. Использование сплавов золота взамен чистого металла одновременно с улучшением физико-химических и защитно-декоративных свойств покрытий обеспечивает их экономию.

Большое значение для золотых покрытий корпусов ИМС имеют гальванические подслои, служащие барьером, препятствующим диффузии металлов основы в покрытие. Основным материалом подслоя является никель, наносимый химическим или электрохимическим путем. Однако при температуре около 430°C начинается его заметная диффузия в золото, приводящая к образованию на поверхности последнего темного слоя окислов никеля, препятствующего осуществлению сборочных операций. Торможение данного процесса возможно путем введения барьерного слоя палладия, задерживающего никель, либо применяя в качестве подслоя не чистый никель, а его сплавы с металлами и металлоидами, а также другие металлы, значительно медленнее диффундирующие в покрытие [31].

Гальванические покрытия палладием обладают высокими микротвердостью, коррозионной и износостойкостью, низким контактным сопротивлением. Их используют в электронике, вычислительной технике, промышленности средств связи для покрытий электрических контактов разъемов и коммутирующих элементов, а также выводов плат печатного монтажа. Существенными недостатками данных покрытий являются повышенное наводороживание, высокие внутренние напряжения и способность адсорбировать различные газы. Электроосаждение палладия сопровождается выделением водорода, значительная часть которого поглощается металлом, что ухудшает свойства покрытия и его адгезию к подложке [5].

Пористость покрытий незначительна и при толщине 2 мкм они практически беспористые. Палладий обладает барьерными свойствами, препятствуя диффузии на поверхность менее благородных металлов подслоя. Его электропроводность по сравнению с серебром почти в 7 раз ниже, но палладиевые покрытия сохраняют электрические характеристики в условиях длительного хранения и эксплуатации при повышенных температурах.

Наиболее пригодным для получения качественных палладиевых покрытий является аминоклоридный электролит. По сравнению с сульфаминовыми и бромидными он обеспечивает более износостойкие беспористые и эластичные покрытия с меньшими внутренними напряжениями. Однако электролиты палладирования неустойчивы в работе, критичны к примесям органических соединений, изменениям pH , концентрации компонентов и режимов электролиза.

Улучшение физико-химических и химических свойств данных покрытий достигается легированием палладия никелем, кобальтом, оловом, висмутом и другими металлами. Сплавы $Pd-Ni$ и $Pd-Co$ обладают значительными износостойкостью (в 10-20 раз выше, чем у чистого палладия) и коррозионной стойкостью при невысоких значениях контактного сопротивления. Наводороживание покрытий при этом уменьшается в 2,5 раза, внутренние напряжения - до 260 МПа. Блестящие эластичные покрытия $Pd-Ni$ и $Pd-Co$ при плотности тока 2-10 А/дм² в интервале температур 30–40°C получают из сульфаминовых электролитов.

Сплавы $Pd-Sn$ и $Pd-Bi$ имеют повышенную износостойкость, малые внутренние напряжения, эластичны и практически беспористые при толщине покрытия около 10 мкм. По сравнению с чистым палладием микротвердость сплава $Pd-Sn$ с содержанием 25 % Sn почти в 2

раза выше, внутренние напряжения почти в 2 раза ниже, а контактное сопротивление увеличивается незначительно. Микротвёрдость сплава *Pd-Bi* и чистого палладия практически не отличаются, контактное сопротивление у первого в 2 раза выше, а внутренние напряжения в 5 раз ниже [30]. Качественные покрытия данными сплавами получают из трилонатных электролитов при плотностях тока 0,5А/дм², *pH* 3,5-4,5 и комнатной температуре. Сплавы *Pd-Sn* и *Pd-Bi* рекомендуются для покрытия контактных выводов плат печатного монтажа и корпусов ИМС, требующих пайки мягкими припоями.

Легирование палладия такими металлами, как *Cd*, *In*, *Sb*, так же значительно улучшает физико-механические и химические свойства покрытий. Микротвёрдость осадков сплава с содержанием до 60 % *Cd* существенно отличается от микротвёрдости палладия, однако внутренние напряжения составляют 3·10⁸ Па, а контактное сопротивление для сплава с содержанием 20% *Cd* при нагрузке на контакт 50 г равно 0,0056 Ом [32].

Равномерные и блестящие покрытия сплавов *Pd-Cd* осаждают из электролита на основе аммиачного комплекса палладия и трилонатного комплекса кадмия при комнатной, плотности тока, 0,7-1,0 А/дм, *pH* 8,8-9,2 с применением нерастворимых платиновых анодов. Сплав *Pd-In*, получаемый из электролита, содержащего аммиачный комплекс палладия и цитратный индий, обладает более высоким значением микротвёрдости, низким электрическим сопротивлением и рядом других ценных свойств. Покрытия этим сплавом с содержанием *In* до 30% осаждают при комнатной температуре, *pH* 8,5-9,5, плотности тока 0,5-1,5А/дм² с применением нерастворимых платиновых или графитовых анодов. Покрытия сплавом *Pd-Sb*, имеющие повышенные микротвёрдость и износостойкость, осаждают из трилонатного электролита при комнатной температуре, *pH* 3,8-4,2, плотности тока 0,5-0,7 А/дм².

Удельное электрическое сопротивление серебряных покрытия выше, чем металлургического серебра (0,018 и 0,016 мОм -м соответственно), что связано с их различно структурой, наличием сульфидных плёнок и легирующих элементов. Легирование покрытий сурьмой, палладием увеличивает сопротивление износу в 5-10 раз, однако удельное электрическое сопротивление при этом повышается. Серебряные покрытия имеют небольшие внутренние напряжения, которые при толщине слоя металла до 30 мкм превышают 2,7 МН/м². Обычно гальванические покрытия серебра находятся в состоянии растяжения,

однако путем изменения режимов осаждения можно получить и напряжения сжатия. Повышенные значения напряжений растяжения приводят к дефектам в виде трещин, сколов, шелушения поверхностей. Поэтому контроль величины внутренних напряжений важен не только для процессов серебрения, но и для других покрытий.

Серебряные покрытия, осаждаемые из цианистых электролитов, имеют мелкокристаллическую структуру, но требуют низких плотностей тока 0,01-0,1 А/дм², что увеличивает длительность технологического процесса. Покрытие серебром является катодным по отношению к металлу изделия, поэтому повышение его антикоррозионных свойств возможно за счет уменьшения пористости. Один из наиболее эффективных путей уменьшения пористости заключается в снижении шероховатости покрываемой поверхности, так как микровыступы и другие дефекты обработки служат центрами образования пор. Экспериментальные данные показывают, что при шероховатости поверхности 3-4 класса количество пор составляет 40-45 на 1 см², 6-8 классов – 22-33, а увеличение чистоты поверхности до 9-10 классов снижает это число до 3-8. Уменьшению пористости способствуют также применение комплексных электролитов серебрения и стабилизация режимов питания гальванических ванн [33].

С целью повышения качества покрытий и снижения расхода серебра применяют блескообразующие добавки (теллур, селен, каптакс и др.). Разработан электролит с недорогой и недефицитной добавкой каптакса $C_7H_5NS_{2,2}$ в количестве 0,3-0,5 г/л. Блестящие покрытия серебра получаются при плотности тока 2-4 А/дм² и комнатной температуре электролита. Стойкость к потускнению данных покрытий в 2 раза выше по сравнению с получаемыми из электролитов без добавок.

Повышение износостойкости серебряных покрытий в 5-6 раз достигается их легированием палладием в количестве 5-6 %. Покрытие сплавом $Ag-Pd$ превосходит по микротвердости чистое серебро в 1,5 раза. Контактное сопротивление при том увеличивается в 1,5-2,0 раза, однако воздействие повышенной влажности и атмосферы мало изменяет данный показатель.

Паяемые выводы элементов радиоэлектронной аппаратуры (РЭА), как правило, имеют гальванические покрытия золотом, серебром, сплавами олова со свинцом, висмутом, или никелем, либо горячее лужение оловянно свинцовым припоем. При подготовке к пайке элементов после длительного срока хранения в складских помещениях от 1 до 3 месяцев возникают трудности с лужением паяемых поверхностей

при использовании спиртоканифольных флюсов, заключающиеся в плохом смачивании выводов припоем вследствие ухудшения их паяемости [34]. Резкое снижение паяемости наблюдается у серебряных покрытий, обусловленная их чувствительностью к воздействию сернистых соединений, присутствующих в воздушной среде.

Плохая паяемость выводов элементов РЭА после длительного складского хранения заставляет применять либо механическую зачистку выводов, что является трудоемким процессом и требует больших затрат ручного труда, либо активных флюсов типа ЛТИ – 120, что не всегда допустимо по техническим условиям. Поэтому контроль паяемости покрытий элементов РЭА перед сборкой позволяет уменьшить процент брака при монтаже.

1.4 Формирование объемных выводов для монтажа электронных компонентов

Процесс монтажа Flip-Chip заключается в присоединении полупроводникового кристалла интегральной микросхемы к подложке активной стороной вниз. В качестве выводов кристалла могут быть металлические шарики или столбики металла (*Au, Cu*), припоя, выводы из проводящего полимера, а также металлические контактные площадки. Методы присоединения кристаллов по технологии Flip-Chip включают ультразвуковую или термозвуковую сварку, присоединение с помощью анизотропных или изотропных проводящих клеев, пайку оплавлением [35]. Основными преимуществами технологии сборки методом перевернутого кристалла являются возможность матричного расположения контактных площадок (по сравнению с контактными площадками, расположенными по краю кристалла) и очень малая протяженность межкомпонентных соединений, что сводит к минимуму величину их индуктивности. Наиболее широко эта технология монтажа применяется в модулях для часов, смарт-картах, микроконтроллерах и операционных усилителях с количеством выводов до 200. Основные недостатки этой технологии – худшие тепловые характеристики (по сравнению с кристаллом, присоединенным обычным способом) и трудность герметизации матрицы контактных площадок.

При автоматизированном монтаже кристаллов на ленточном носителе столбики из золота получают электролитическим осаждением на алюминиевых контактных площадках кристалла после вскрытия

пассивирующего слоя (рис. 1.3) [24]. После ионной очистки наносят контактный барьерный слой толщиной 100 нм, служащий проводящим слоем при электролитическом осаждении золота.

Критической операцией, влияющей на выход годных приборов, является селективное травление слоев, нанесенных вакуумным или ионно-лучевым распылением. При химическом травлении этих слоев травитель может проникать в пассивирующее покрытие и растворять алюминиевое межсоединение. Для избегания технологических потерь применяют плазменное травление, что удорожает стоимость изделий. Формирование столбиков припоя гальваническим методом или напылением имеет определенные недостатки, такие как сложность процесса или высокая стоимость оборудования.

Для формирования столбиков припоя на алюминиевых контактных площадках кристалла применен процесс химического осаждения слоя никеля 2 мкм и ультразвуковая (УЗ) пайка [36]. Кремниевая пластина диаметром 120 мм имела контактные площадки площадью 100 мм² со слоем алюминия толщиной 1,0 мкм.

На кристалле размером 3,5х5,0 мм располагалось 78 контактных площадок. Пластина активировалась *Pd* после промывки в серной кислоте, затем в воде. При этих условиях пористый слой *Pd* толщиной 500 Å селективно осаждался на площадках по реакции $Pd^{2+} + 2e \rightarrow Pd$. После промывки водой, формировался слой *Ni-P* толщиной 2 мкм на слое *Pd* химической металлизацией. Далее пластина выдерживалась при температуре 150°C в течение 30 мин.

Кремниевая пластина погружалась в волну припоя, создаваемую мотором, при температуре 220–240°C. УЗ колебания частотой 16,5±2 кГц от преобразователя вводились в волну припоя с помощью накопника и одновременно в эту область подавался защитный газ-азот со скоростью до 5 л/мин для снижения окисления припоя.

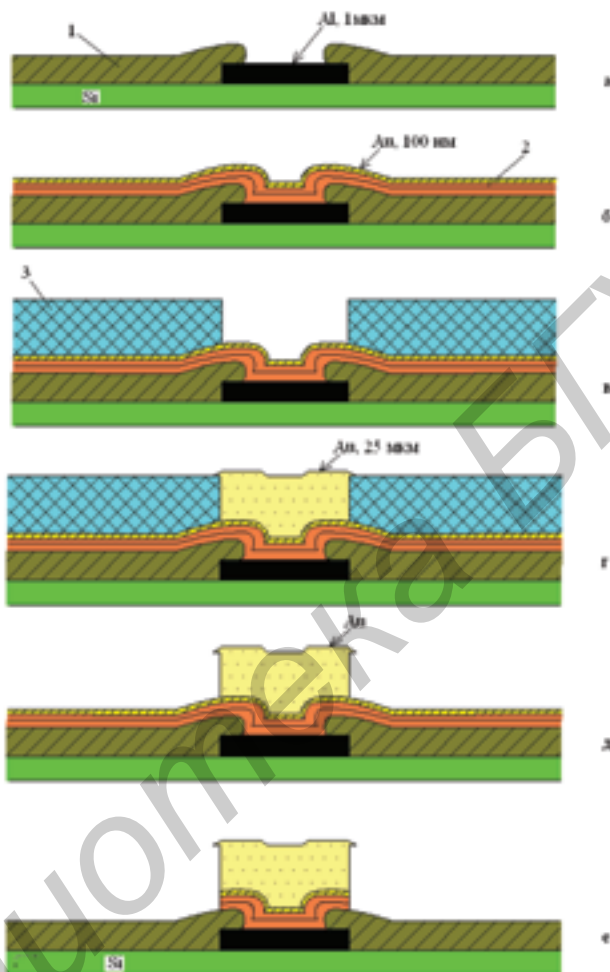


Рис. 1.3. Формирование золотых столбиков на алюминиевых контактных площадках: а) пластина после операций очистки и ионного травления; б) создание контактного барьерного слоя со слоем золота для предотвращения окисления; в) нанесение фоторезиста и его проявление; г) электролитическое осаждение слоя золота в окошках; д) снятие резиста; е) удаление проводящих тонких пленок химическим травлением: 1 – оксид кремния 1-1,5 мкм; 2 – контактный барьерный слой 100 нм; 3 – фоторезист 25 мкм

Процесс сборки методом перевернутого кристалла с помощью столбиков припоя (рис. 1.4) начинается с последовательного напыления *Cr*, *Cu* и *Au* через металлическую маску на все алюминиевые

контактные площадки на пластине. Золото предохраняет тонкопленочную структуру от окисления до нанесения на покрытие *Cr-Cu-Au* последующих слоев *Pb-Sn*. Пленку *Pb-Sn* осаждали на большей площади по сравнению с площадью, занимаемой контактными площадками с покрытием *Cr-Cu-Au*. Площадь и толщина этой осажденной пленки определяют окончательные размеры шарика. После напыления готовую структуру помещают в камеру с пониженным давлением, где с пленки *Pb-Sn* благодаря силам поверхностного натяжения удаляется оксидный слой и образуется шарик припоя с площадью основания, определенной размерами покрытия *Cr-Cu-Au*.

Для оптимизации конструкции необходимо свести к минимуму деформации сдвига в объеме припоя во время термоциклирования и обеспечить максимально возможную прочность соединения на поверхности раздела между кристаллом и подложкой. Прочность соединения поверхностей раздела «кристалл – припой» и «подложка – припой» на разрыв оптимизируется выбором такой контактной площади подложки, чтобы при испытаниях на термоциклирование и скручивание эти две поверхности раздела разрушались в равной степени. Это условие достигается выравниванием поверхностных напряжений.

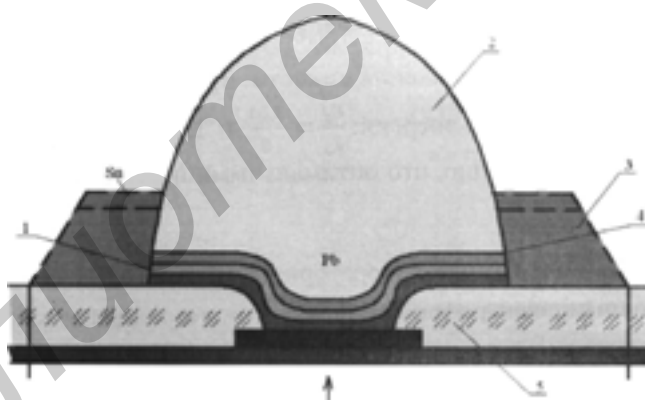


Рис.1.4. Поперечное сечение контакта при монтаже методом перевернутого кристалла: 1 – слой фазового состава *Cr+Cu*; 2 - шарик припоя 5% *Sn* – 95% *Pb*; 3 – осажденный припой; 4 – интерметаллическое соединение *Cu-Sn*; 5 – стекло

Столбики из эвтектического припоя на контактных площадках кристалла формируют методами гальванопластики или трафаретной печати паяльной пасты. В первом методе необходимо нанесение жидкого флюса на кристалл погружением, распылением

или дозированием. Во втором случае флюс в виде пасты наносится на вращающийся диск, где его толщина примерно 50 мкм контролируется зазором между ракелем и диском. Кристалл с помощью манипулятора погружается во флюс и затем устанавливается на плату. Распылением наносят жидкие флюсы, имеющие вязкость 7-30 сП с содержанием растворителей до 95-98% . Клеящие свойства флюса должны быть достаточны для удержания кристалла при перемещении платы и пайке оплавлением.

Проблемы, возникающие при монтаже методом flip-chip, связаны со смещением кристалла вследствие недостаточной клеящей способности флюса, низкой активности флюса, невысокой точности автомата установки, повышенного окисления вследствие неоптимального температурного профиля пайки [37].

1.5. LIGA-технология

В настоящее время наряду с методами оптической и электронной литографии широкое применение находят методы микроштампования сложных по форме структур, обеспечивающих прецизионную передачу геометрических размеров. Изготовление микроштампов подразумевает создание твердой негативной копии будущей микродетали. Для этой цели, особенно при создании трехмерных структур (рис. 1.5), нашли методы, называемые LIGA технологиями.

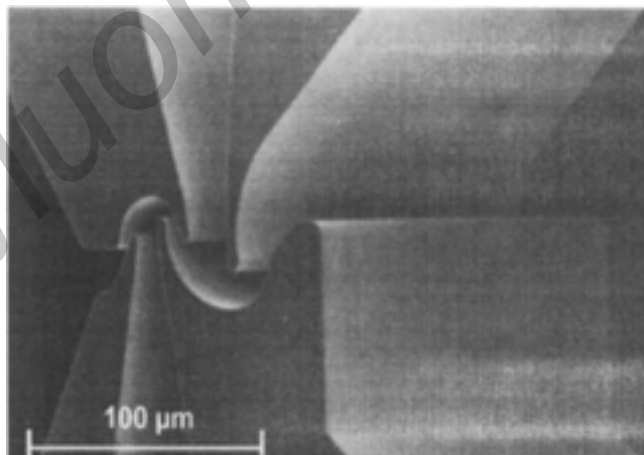


Рис. 1.5. Трехмерная структура, полученная LIGA-технологией

Название LIGA-технология происходит от немецкого акронима Lithographic, Galvanoformung und Abformung, который подразумевает последовательное использование литографии, электрохимического осаждения и штампования. Этот метод может применяться для создания трехмерных структур и структур с высоким аспектным отношением на основе широкого класса материалов, таких как металлы, полимеры, керамика и стекло.

В классической последовательности LIGA процесса сочетаются три основных технологических процесса - глубокая рентгеновская литография, гальванопластика, формовка (штамповка). Толстый слой резиста облучается синхротронным излучением через маску. После проявления получают полимерные детали на подложке. Электрогальванопластикой формируются металлические компоненты. После осаждения металлический микрорельеф можно отделить от подложки и использовать для массового тиражирования деталей литьем или штамповкой.

На рис. 1.6 представлена принципиальная схема маршрута изготовления микроштампа. Маршрут подразумевает литографический перенос изображения из объема толстого (до 1 мм) слоя резиста. Для этих целей применяют жесткое рентгеновское излучение, генерируемое источниками синхротронного излучения. Наиболее широко применяемым в этом процессе резистом является полиметилметакрилат (ПММА). Длина волны излучения порядка нескольких десятых нанометров позволяет создавать структуры с аспектным отношением до 1000:1 в резисте толщиной до 1 мм.

LIGA-технология основана на локальном осаждении металла (наиболее часто Ni) в области, незащищенные ПММА. Толстые пленки ПММА наносят многостадийным центрифугированием или плазмохимическим осаждением. После осаждения металла пленку фоторезиста растворяют, оставляя на подложке штамп.

Комбинирование синхротронного излучения с традиционной УФ литографией и растворением жертвенного слоя позволяют формировать в едином цикле трехмерные структуры. Бесспорно, LIGA по точности и пространственному разрешению, высокому аспектному отношению, малой шероховатости боковых стенок превышает возможности любых других технологий микроструктурирования [38].

Процессы глубокой литографии с использованием синхротронного излучения (СИ) представляются наиболее перспективными для создания полимерных высокоаспектных (глубина структур много

больше линейных размеров элементов) микроструктур. Полный процесс LIGA с использованием гальваноформовки, литья, штамповки позволяет создавать микромеханические системы из различных типов материалов (полимеры, металлы, керамика) и формировать микроструктуры недоступные для других производственных технологий, таких как фотолитография, реактивное-ионное травление, обработка на станках ЧПУ (рис. 1.7).

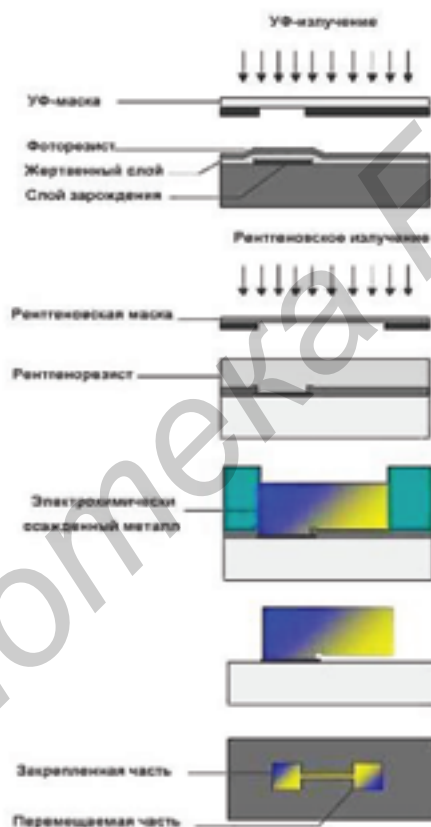


Рисунок 1.6. LIGA-процесс с использованием УФ-литографии и жертвенного слоя

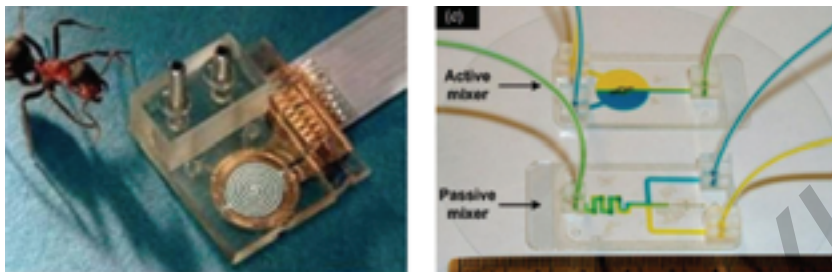


Рис 1.7. Термопневматический насос (а) и микрофлюидные модули (б)

1.6 Покрyтия в многокристалльных модулях и 3D сборках

Прогрессирующая микроминиатюризация и повышение функциональной сложности изделий электроники, увеличение производительности обработки цифровой информации и снижение себестоимости стали возможными с применением 3D интеграции. Новые процессы создания дискретных полупроводниковых приборов и 3D сборок интегрируют в себя современные возможности технологии современных СБИС (субмикронные проектные нормы, Trench-технологии, многоуровневые межсоединения, планаризацию поверхности и т.д.). 3D интеграция дает очевидные преимущества: повышение быстродействия, существенное снижение цен при фиксированном числе транзисторов на кристалле; увеличение числа транзисторов со скоростью, большей, чем предусматривает закон Мура в расчете на единицу площади.

Надежность современных изделий микроэлектроники, в т. ч. 3D изделий, во многом зависит от надежности соединений. При решении вопроса о надежности как сварных, так и паяных соединений, наряду с выбором оптимальных способов и режимов монтажа, необходимо учитывать состав и свойства покрытий. Производство БИС и СБИС ориентировано на использование автоматического сборочного оборудования производительностью до 15 тысяч соединений в час и более с электронными сканирующими устройствами и системами опико-телевизионного контроля. Широкое внедрение автоматического микросварочного оборудования при массовом производстве таких изделий делает особо актуальной задачу повышения воспроизводимости качества микросоединений за счет ужесточения требований к физико-химическим свойствам и состоянию поверхности деталей, поступающих на операции сборки [39].

Алюминиевая металлизация характеризуется такими достоинствами, как хорошая адгезия к различным технологическим слоям, в том числе к Si и SiO_2 ; радиационная стойкость; достаточно высокая устойчивость к электромиграции; низкое удельное сопротивление; обеспечивает присоединение внутренних выводов различными методами сварки. Однако электромиграция в алюминиевой металлизации на кристаллах приборов может существенно сказаться на их надежности работы. Поэтому для увеличения быстродействия приборов, в первую очередь микропроцессоров с элементами субмикронных размеров, и повышения их стабильности в процессе эксплуатации рекомендуется формировать межсоединения из медной металлизации вместо алюминиевой. По сравнению с алюминием удельное сопротивление меди $1,7 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$ даже при осаждении в узкие канавки ($2,8 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$ у алюминия). Кроме того, медь обладает высокой устойчивостью к электромиграции по сравнению с алюминием.

Основной проблемой перехода к медным межсоединениям в условиях миниатюризации приборов, в частности, СБИС с элементами субмикронных

размеров, является большая диффузионная подвижность меди в различных материалах. Это вынуждает окружать медные межсоединения со всех сторон диффузионно-барьерным слоем. Другим недостатком меди по сравнению с алюминием является низкая радиационная стойкость металлизации, контактных соединений и, в целом, 3D изделий.

Повышение степени интеграции и функциональных возможностей ИМС возможно с использованием сложных корпусов, в которые монтируются кристаллы. В настоящее время максимальное количество выводов в корпусах превышает 1000. Оптимизация сборочных процессов (монтаж кристаллов, присоединение внутренних выводов) привела к созданию трехмерной технологии 3D сборки. Конструкции и технологии 3D сборки за прошедшие 25 лет прошли 3 ступени развития: Stack Die, Stack Package, Stack TSV.

В технологии производства изделий микроэлектроники наиболее широко применяется гальваническое золочение корпусов. Золото легко осаждается на меди, никеле, серебре и при соответствующей подготовке поверхности на молибдене, вольфраме, алюминии, титане, коваре, кремнии и германии.

Металлизацию корпусов ППП осуществляют гальваническим способом из электролитов на основе цианистых солей золота. Осаждение золота из цианистых щелочных электролитов протека-

ет при большой катодной поляризации, обуславливающей высокую рассеивающую способность и их мелкокристаллическую структуру. Введение в состав золотых осадков *Co*, *Ni*, *Cu*, *Ag*, *Fe*, и других металлов можно получать сплавы с заданными свойствами: мелкокристаллической структурой, отсутствием пор при толщине свыше 3 мкм, повышенным блеском, твердостью и износостойкостью.

С целью экономии золота применяют иммерсионное золочение корпусов, при котором происходит контактное восстановление металлов из их растворов на электроотрицательных поверхностях. При этом процессе происходит реакция замещения металла - основы на металлы из раствора. Для этого процесса достаточно погрузить деталь в раствор из менее отрицательного металла и начнется процесс иммерсионного осаждения. Процесс прекращается после образования плотной пленки, так как прекращается контактный обмен. Этим методом получают тонкие покрытия (десятые доли микрометра). Несмотря на достаточно маленькую толщину, покрытия бывают сплошными, поскольку контактный процесс восстановления продолжается до тех пор, пока поверхность основы не закроется полностью [40].

Себестоимость изготовления металлокерамических корпусов существенно снижается при нанесении золота толщиной 0,1-0,2 мкм. Данные покрытия имеют достаточно высокую сплошность и хорошую адгезию к корпусам [41].

Нанесение серебряного покрытия на корпуса проводят гальваническим способом только на участки под пайку кристаллов и разварку внутренних выводов. Осаждение серебра осуществляется исключительно из комплексных электролитов при стационарных и нестационарных режимах электролиза [42,43]. Наиболее качественные покрытия получают из цианистых электролитов. Однако основной трудностью сборочных операций по серебряному покрытию является наличие сульфидной пленки Ag_2S на поверхности. Сульфидные пленки Ag_2S не растворяются существующими флюсами, поэтому посеребрённые изделия под пайку необходимо защищать, например, с помощью полиуретанового лака.

Для предохранения от потускнения серебряные изделия обрабатывают в течение 3-6 мин. в растворе бихромата натрия (100 г/л), хромовой кислоты (0,5 г/л) или применяют катодную обработку в электролите состава, г/л: хромовая кислота – 50, серная кислота – 10. Время обработки 1-5 мин., напряжение 6 В, температура ванны 20-25 °С.

Вместо золотого покрытия корпусов применяют покрытия никелем и его сплавами. Никель хорошо сваривается ультразвуковым методом с алюминиевой проволокой, контакт алюминий - никель характеризуется высокими механическими и электрическими свойствами, так как интерметаллиды обладают высокими температурами плавления и хорошими механическими свойствами. Эту систему характеризуют также сравнительно высокие коэффициенты диффузии, а силы связи между разнородными атомами преобладают над силами связи между однородными атомами. Контакт алюминий – никель менее склонен к электрохимической коррозии, чем контакт алюминий - золото, так как разность электрохимических потенциалов пары алюминий - никель составляет 1,4 В. Однако никелевые покрытия плохо смачиваются припоями, что затрудняет сборочные операции.

Хорошую смачиваемость припоя обеспечивают оловянные покрытия с небольшим количеством (до 0,5-2,0 %) висмута. Однако получение сплавов олово – висмут сопряжено с определенными трудностями, связанными с нестабильностью электролита, так как соли висмута, входящие в состав электролита, подвергаются гидролизу. Результатом этого является разложение электролита, что требует частой его смены.

Сплавы никеля с оловом и индием лишены этого недостатка и поэтому являются более перспективными. Для осаждения олова *Ni-Sn* практическое значение получили фторидхлоридные электролиты, из которых получают блестящие покрытия с содержанием олова от 50 до 65 %. При осаждении *Ni-Sn* покрытий необходимо строго соблюдать условия электроосаждения: температуру электролиза, соотношение концентраций компонентов электролита, плотность тока.

Существенным недостатком никелевых покрытий является их низкая теплостойкость, поэтому они применимы только при низкотемпературном монтаже элементов. Легирование никеля бором (до 1 %) значительно повышает теплостойкость покрытий. При этом повышается температурная стабильность покрытия, улучшаются его свариваемость и смачивание низкотемпературными припоями. Покрытия хорошего качества осаждаются из электролита, содержащего сульфаминовокислый никель, никельдвухлористый, кислоту борную, дикарбонидекарбонат калия.

Включение бора в никелевые покрытия приводит к измельчению их структуры и увеличению микротвердости [44]. Стабильное качество микросварных соединений при усилии отрыва 8-10 г достигнуто

для поликристаллических покрытий *Ni-B*, содержащих от 4 до 7 ат.% бора в сплаве. При концентрации бора более 8 ат.% и с появлением аморфной составляющей в структуре сплава наблюдается уменьшение усилия отрыва алюминиевой проволоки до 6-8 г [45].

Анализ покрытий контактных площадок кристаллов и траверс корпусов полупроводниковых изделий показал, что для формирования внутренних соединений в 3D изделиях рекомендуются следующие покрытия: на кристаллах - алюминиевую и медную металлизации, а на траверсах корпусов - золото, серебро, никель и его сплавы, олово и его сплавы.

1.7 Управление качеством функциональных электрохимических покрытий в изделиях электроники

Как показано ранее, на качество тонких электрохимических покрытий оказывают существенное влияние многочисленные факторы конструкторского, технологического и организационно-технического характера. Анализ литературы [1,7,13,19,46-48] и проведенные нами исследования позволяют систематизировать эти факторы и методы воздействия на процессы электрохимического осаждения металлов, целенаправленно управлять свойствами металлических плёнок с учётом специфики их применения в технологии радио- и электронных устройств (рис.1.8). К конструкторским факторам относятся: природа материала, размеры и форма покрываемой детали, электронное строение, структура и физико-механические свойства поверхности и их однородность, параметры микро- и макрошероховатости, природа материала покрытия, его физико-химические и механические константы, предполагаемая толщина слоя. Все эти сведения за исключением стандартных электрохимических потенциалов и толщины покрытия практически не оцениваются при выборе электрохимической системы построения оптимальной структуры технологического процессов. В то же время для электрохимических процессов в микроэлектронике они являются фундаментальными факторами, определяющими строение двойного электрического слоя на границе раздела фаз (электролит-электрод), положение потенциала точки нулевого заряда, состав адсорбционных слоёв на поверхности металла, кинетику зарождения новой фазы и последующий рост плёнки, адгезию к подложке и свойства готовой системы металлизации. [15,22].

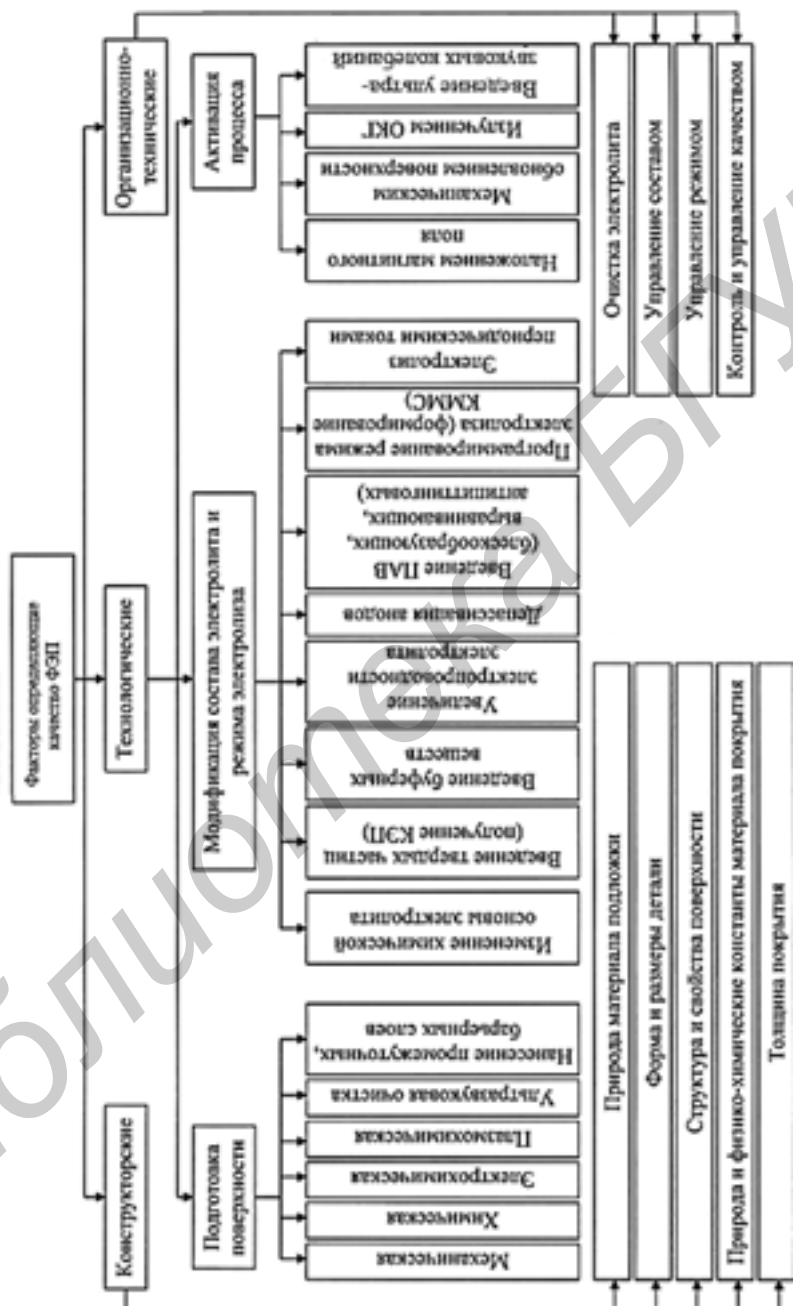


Рис. 1.8. Классификация факторов, определяющих качество ФЭП

Самую многочисленную группу составляют факторы технологического характера управления свойствами тонких плёнок, которые можно разделить на три направления – подготовка поверхности подложки, модификация состава электролита и режима электролиза, активация процесса осаждения. Факторы первого направления могут в значительной степени изменить физико-химические и механические характеристики, электронное строение и структуру поверхности. Они создают определенные условия для начального этапа электрокристаллизации металла на инертной подложке, возникновения адгезионных сил между ними, построения кристаллической структуры тонкой пленки, которая определяется размерами кристаллов, их внешней формой (огранкой), характером расположения и взаимной ориентацией.

Если металл подложки имеет физико-механические характеристики, близкие к характеристикам покрытия, то происходит эпитаксиальный рост слоя в виде двумерных зародышей. Ориентирующее влияние подложки распространяется на большую толщину. Рост кристаллического осадка сопровождается образованием различных морфологических типов структур, основными из которых являются: слоистые, блочные, пирамидальные и складчатые. Практически все типы структур формируются из макроступеней, состоящих из нескольких тысяч атомных слоёв. Если металлы существенно различаются по свойствам, то электрокристаллизация определяется составом электролита и режимом электролиза, а формирование поликристаллического слоя начинается с возникновения трёхмерных зародышей. Однако, применяемые методы механической, химической и электрохимической обработки практически слабо связаны с реальным состоянием поверхности и характером предшествующих операций изготовления деталей [49,50]. Используется традиционный набор заведомо «жёстких» операций подготовки только из предположения степени окисления и загрязнения поверхности. При этом механическая обработка требует большого объёма ручного труда, химическая – отличается малым сроком службы растворов и сложностью их корректировки в процессе работы, электрохимическая также предполагает использование сложных агрессивных составов, больших затрат электрической энергии. Эти процессы с трудом поддаются управлению, а качество обработки отличается высокой неравномерностью, растравливанием поверхности по границам зёрен, наводороживаемостью и шероховатостью. Практически отсутствуют работы, которые бы строго мате-

матически описали, какими должны быть основные характеристики поверхности детали и какими методами их можно получить, чтобы после соответствующей технологии нанесения тонких плёнок гарантировать необходимые функциональные характеристики. Таким образом мы подходим к идее моделирования (конструирования) поверхности детали с такими характеристиками поверхности, которые обеспечили бы наилучшую работоспособность и надёжность в условиях эксплуатации, а затем трансформировали бы их через соответствующие модели технологических процессов металлизации к характеристикам подложки и наоборот.

В настоящее время также не решён на должном уровне вопрос подготовки деталей в условиях массового производства при нанесении тонких плёнок на гальванических линиях. Причина заключается в том, что между операциями активации поверхности и осаждением металла устанавливается определённый период времени, связанный с транспортировкой деталей, промывкой в воде, стеканием электролита, в течении которого происходит контакт с кислородом воздуха и образуется оксидная плёнка. За 3-5 минут на медной подложке толщина окисла достигает 11-13 нм, на никелевой – 5-9 нм [51]. Образовавшаяся поверхностная фаза кристаллического или аморфного строения вносит существенное изменение в кинетику электродных реакций [27] и не учитывается на практике.

Качество подготовки поверхности перед электроосаждением металлов в значительной степени определяется методом и теми материалами, которые используются в технологическом процессе. Обезжиривание чаще всего проводят в щелочных растворах или органических растворителях, а травление в концентрированных растворах кислот или щелочей с добавкой поверхностно-активных веществ [7,50,52]. Однако эти материалы относятся к особо вредным для человека и экологически опасным, их утилизация требует огромных финансовых затрат.

Перспективным в этой области является переход на обработку в водных растворах и применение ультразвука [53-55]. Очистка с наложением ультразвуковых колебаний особенно эффективна для деталей сложной конфигурации с глубокими и глухими отверстиями, которых так много в радио- и электронных устройствах. Действие ультразвука основано на том, что высокочастотные колебания вызывают явление кавитации, сопровождающееся возникновением мгновенных гидростатических давлений, способствующих отрыву от поверхности ме-

талла всевозможных загрязнений. Усиливаются также химические реакции взаимодействия растворителя с плёнками органического и неорганического происхождения, находящимися на поверхности металла, за счёт интенсивного перемешивания раствора. Несмотря на дополнительные расходы по применению специального технологического оборудования, процесс ультразвуковой очистки оказывается экономически целесообразным.

Применение плазмы давно известно в промышленности, как один из эффективных и экологически безвредных методов подготовки поверхности перед нанесением электрохимических покрытий. Возбуждение плазмы в электролите является относительно новым процессом, при котором не только удаляются окисные слои и различные виды загрязнений, но и достигается выравнивание, сглаживание, полирование поверхности. Электролитно-плазменная обработка проводится в низкотоксичных и дешёвых водных растворах, при атмосферном давлении и рабочем напряжении 150-350 В на относительно простом технологическом оборудовании [56].

Широкие технологические возможности в подготовке поверхности открывает направление, основанное на создании промежуточных слоёв между подложкой и основным покрытием. Они могут наноситься вакуумным, химическим или электрохимическим методом. Рациональный выбор материала промежуточного слоя и технологии его формирования позволяют решить ряд проблем: адгезии тонких плёнок к инертным подложкам, подавления контактного выделения металла [57,58]. Используя специальные барьерные слои, можно существенно улучшить коррозионную стойкость и другие функциональные свойства тонких плёнок.

В гальваностегии при катодном осаждении металлов вне зависимости от функционального назначения стремятся к получению мелкокристаллических плотно упакованных и малопористых осадков, прочно сцепленных с основой. Это общие требования к качеству тонких плёнок, которые определяются не только природой подложки, её состоянием, но и условиями, в которых формируются слои. Для их обеспечения необходимо, чтобы выделение металла сопровождалось значительным отклонением потенциалом катода от равновесного, т. е. перенапряжением. Из сказанного следует, что все методы модификации электролита и режима электролиза должны быть направлены на увеличение поляризации электрода, создание благоприятных условий для возникновения новых кристаллических зародышей и совершен-

ной структуры. При этом одновременно повышается рассеивающая способность электролитов и равномерность толщины формируемых плёнок [59].

В состав любого электролита входят соли осаждаемого металла в виде простых гидратированных или комплексных ионов с одним или несколькими лигандами, а также многочисленные вещества, улучшающие работу гальванической ванны. Комплексные ионы по сравнению с простыми гидратированными, как правило, разряжаются с более высоким перенапряжением, величина которого возрастает в зависимости от природы лиганда, заряда комплексного иона, прочности координационных связей. Природа разряжающихся ионов и их концентрация в электролитах с лимитирующей электрохимической стадией разряда влияет на плотность тока обмена и коэффициент переноса катодной реакции. В электролитах с реакционным перенапряжением действие ионов металла проявляется в большей степени, чем их природа, поскольку коэффициенты диффузии ионов тяжелых металлов приблизительно одинаковы [60].

Так как соли тяжелых металлов плохо проводят электрический ток, то для повышения электропроводности в раствор вводят вещества, обладающие наиболее высокой подвижностью: сильная кислота, сильная щёлочь, соли щелочных или щелочноземельных металлов [61]. В большинстве электролитов наряду с выделением металла в катодном процессе участвуют молекулы воды. Освобождающиеся при электролизе гидроксильные группы могут подщелачивать прикатодный слой до такого значения pH , когда начинает образовываться гидрооксид того металла, ионы которого разряжаются на катоде. Чтобы предотвратить подщелачивание, в электролит вводят вещества, которые обладают буферными свойствами: слабая кислота, слабое основание, смесь слабых кислот (оснований) с хорошо диссоциированными солями этих кислот (оснований) [59,62]. Введение буферных добавок предохранит электролит от подкисления, которое могло бы вызвать выделение водорода и снизить катодный выход металлов по току.

В процессах получения металлических покрытий постоянная концентрация разряжающихся ионов в электролите достигается активным растворением анодов. Для металлов, склонных к пассивированию, активное состояние анода поддерживается путём введения в раствор специальных веществ - депассиваторов. В зависимости от причин пассивации металлов депассиваторами являются хлориды, фториды, роданиды, а также лиганды, способные к координации с данным металлом-комплексобразователем [62].

Все эти вещества в той или иной степени оказывают сложное и неоднозначное влияние на перенапряжение катода и механизм электрокристаллизации. Посторонние анионы и катионы в одних случаях увеличивают, а в других – уменьшают поляризацию электрода. Это объясняется изменением степени гидратации ионов осаждаемого металла, адсорбцией посторонних ионов, изменениями знака заряда поверхности подложки и активности ионов. Вместе с тем установлены и общие закономерности: повышение электропроводности улучшает рассеивающую способность электролита, буферные вещества препятствуют загрязнению покрытий металлов оксидами и гидрооксидами, а депассиваторы могут влиять на катодный процесс как посторонние ионы или лиганды, способные координироваться с ионами металла.

Самое сильное влияние на процесс электролиза, торможение катодного выделения металла, зародышеобразование и структуру растущих слоёв оказывают ПАВ, характеризующиеся специфической адсорбцией к поверхности катода и проявляющиеся в выравнивании поверхности покрытия, увеличении отражательной способности, снижении питтингообразования. Заполнение поверхности катода слоем адсорбирующегося ПАВ создаёт дополнительный энергетический барьер для проникновения и разряда ионов, что проявляется в увеличении поляризации электрода. С другой стороны, действие ПАВ объясняется образованием адсорбционных комплексов с ионами металла, приводящими к увеличению проницаемости адсорбционной плёнки.

Адсорбция ПАВ осуществляется лишь в определённом интервале потенциалов, ограниченном потенциалами положительной и отрицательной десорбции, при которых наступает «выталкивание» ПАВ из двойного электрического слоя. Структура тонких плёнок зависит от соотношения скорости адсорбции ПАВ и скорости выделения металла. Если скорость адсорбции меньше скорости осаждения металла, адсорбционная плёнка блокирует не всю поверхность, а только её активные участки. Истинная плотность тока при этом повышается и на неблокированных участках образуются новые кристаллы. Рост осадка на таких участках делает их активными, и они сами становятся адсорбентами ПАВ. При этом размещение блокированных и не блокированных участков перераспределяется, покрытие осаждается более равномерным и однородным по структуре. Преимущественная адсорбция ПАВ на отдельных гранях кристаллов может изменять их ориентацию в растущем слое металла и способствовать развитию текстуры [63].

В том случае, когда скорость адсорбции превышает скорость выделения металла, вся покрываемая поверхность блокируется. Разряд ионов и формирование слоя осуществляются через микропоры в адсорбционной плёнке, металлические покрытия загрязняются органическими веществами, в них возникают высокие внутренние напряжения, они становятся хрупкими, а иногда растрескиваются.

Учитывая преимущества и недостатки добавок разных классов, на практике обычно применяют композиции ПАВ, в которых каждая добавка выполняет свои функции: одна – улучшает смачиваемость и способствует удалению водорода, вторая – обеспечивает сглаживание, выравнивание поверхности, третья – придаёт осадку высокий блеск, четвёртая – снижает внутренние напряжения, устраняет хрупкость. Но следует отметить, что теоретически обоснованной закономерности выбора класса ПАВ ещё не разработано, поэтому создание композиций осуществляется трудоёмким эмпирическим путём.

К этому направлению следует отнести введение в электролит мелкодисперсных порошков неорганических веществ и формирование композиционных электрохимических покрытий (КЭП). Их получают из суспензий, представляющих собой электролиты с добавкой определённого количества высокодисперсного порошка. В качестве дисперсной фазы используют тугоплавкие бориды, карбиды, нитриды, силициды, углеродистые материалы и абразивные порошки [47], размер частиц которых колеблется в широких пределах, от 0.01 до 10 мкм.

Для обеспечения равномерного включения частиц дисперсной фазы в металлическую матрицу суспензию непрерывно перемешивают. Под действиемдвигающихся твёрдых частиц происходит механическая активация поверхности катода, что способствует зарождению большого количества кристаллов и измельчению структуры покрытия, сглаживанию его поверхности, устранению питтинга и пор. Одновременно происходит активация анода, образовавшиеся пассивные плёнки разрушаются и процесс растворения металла ничем не тормозится.

Внедрение дисперсной фазы в покрытие приводит к существенному увеличению микротвёрдости, износостойкости и прочности вследствие измельчения структуры матрицы. Важным преимуществом КЭП по сравнению с твёрдыми гальваническими покрытиями, полученными другими методами, является сохранение у них повышенных значений механических характеристик во времени. Процесс

упрочнения металлических плёнок происходит, вероятнее всего, из-за помех, создаваемых частицами перемещению дислокаций в плоскости их скольжения [64]. Исследования электрических характеристик КЭП показали, что включение в матрицу второй фазы приводит к незначительному (5-10%), но закономерному снижению электропроводности и увеличению контактного сопротивления [65]. Одновременно из-за возможного радиального роста покрытия на проводящей поверхности частиц происходит огрубление поверхности, снижение отражательной способности.

Кроме состава электролита на процесс электролиза и качество получаемых слоёв оказывают влияние такие факторы, как плотность тока, температура, кислотность и перемешивание электролита. Увеличение плотности тока увеличивает поляризацию катода и способствует получению мелкокристаллических покрытий. Но это происходит только до определённого предела, после которого вследствие диффузионного и реакционного торможения процесса покрытия получаются недоброкачественными. Перемешивание и подогрев электролита снимают диффузионные ограничения. Кроме того, повышение температуры способствует снижению энергии активации как химической, так и электрохимической реакций, в результате чего перенапряжение на катоде снижается. Покрытие становится крупнокристаллическим, но появляется возможность работать при более высоких плотностях тока. Перемешивание и подогрев могут также отрицательно сказаться на устойчивости электролита, так как под действием этих факторов ускоряются окисление компонентов и разложение электролита.

Как показано выше, основное внимание при получении высококачественных гальванических покрытий, применяемых в радиоэлектронике, уделялось методам, основанным на подборе состава электролита и концентрации его компонент, введении специальных блескообразующих, смачивающих и антипигментных добавок, на изменении температуры и кислотности электролита. Но методы ускорения электролиза имеют ряд недостатков, которые ограничивают их применение на производстве: высокая стоимость и дефицитность добавок, сложность в наладке и эксплуатации ванн с добавками ПАВ; снижение эффективности их действия в процессе электролиза; загрязнение электролита продуктами химического и электрохимического разложения добавок, что требует его постоянной фильтрации; критичность качества осадка к процентному содержанию вводимых веществ и режиму электролиза; трудность автоматического регулиро-

вания состава ванны и управления параметрами качества тонких плёнок; возможное включение примесей в формируемый слой и снижение функциональных свойств; интенсивное пассивирование анодов; использование для работы высококвалифицированного персонала.

Опыт учёных разных стран [10,13,46,66-70] и наши собственные исследования [71,72] говорят о том, что успешно развивается другой нетрадиционный путь формирования высококачественных покрытий, основанный на изменении только электрического режима питания ванны во время электролиза. А так как при электрокристаллизации ток является одним из основных факторов, определяющим электрохимические и структурные условия выделения металлов, то, изменяя его по определённым законам, можно в широких пределах регулировать качество получаемых систем металлизации. Электролиз периодическими токами и (иногда «нестационарный электролиз») является мобильным, хорошо поддаётся автоматизации, не требует сложного состава электролита, управление им не вызывает затруднений и при определённых организационно-технических мероприятиях может выполняться ПЭВМ.

Применение периодически изменяющегося тока различной формы (импульсный, реверсный, асимметричный, синусоидальный с отсечкой и т. д.) оказывает значительное влияние на электродные процессы и, в первую очередь, на поляризацию катода. В этом случае по сравнению с электролизом на постоянном токе нарушается обычный ход образования и роста кристаллов, происходит периодическое перераспределение центров кристаллизации и растущих граней кристалла, что приводит к изменению структуры катодного осадка и его свойств. Периодическое изменение потенциала электрода, а следовательно и заряда поверхности, влияет на адсорбционные и поверхностные явления, что отражается на кинетике разряда ионов [10,13,73,74]. Формирование металлических слоев с определенными физико-механическими свойствами может происходить при помощи различных форм тока [75,76]. Как показывает проведенный анализ литературы, нестационарные режимы электролиза по сравнению с традиционными методами усложнения состава электролита позволяют получать покрытия более высокого качества.

Кроме униполярного импульсного тока, широкое применение на практике находят реверсные режимы электролиза, в которых происходит последовательное чередование катодных и анодных процессов на одном электроде вследствие изменения полярности тока. Действие

импульса обратной полярности в зависимости от природы осаждаемого металла и величины создаваемой им поляризации заключается либо в частичном растворении покрытия, приводящему к обогащению католита ионами осаждаемого металла, либо в периодическом образовании пассивной плёнки на поверхности электрода. Периодическое растворение наиболее активных участков катода (чаще всего микровыступов) приводит к выравниванию поверхности, делает её энергетически более однородной. В этом случае снижаются число дефектов кристаллической решётки, пористость и содержание примесей в осадке [77,78], увеличивается удельная электропроводность плёнок [79] и равномерность их распределения на таких сложнопрофилированных деталях, как многослойные печатные платы [80], покрытия становятся пластичными, хорошо паяются и свариваются [81].

Методы, использующие активацию процесса электролиза, могут существенно влиять на кинетику электродных реакций, механизм электрокристаллизации, условия массопереноса в приэлектродном пространстве и тем самым в широких пределах управлять структурой и функциональными свойствами получаемых плёнок. Следует отметить, что к настоящему времени хорошо изучены процессы механической активации электроосаждения металлов [82,83], формирование тонких плёнок под действием ультразвуковых колебаний [84,85] и магнитных полей [86-89]. Методы радиационного воздействия (лазерного, потоком плазменной струи) лишь в последние годы стали предметом широких исследований применительно к электроосаждению металлов. Особенно перспективно оказалось применение оптических квантовых генераторов, так как они позволили не только улучшить качество наносимых слоёв металлизации, повысить скорость проведения электрохимических реакций, но и локализовать процессы на функционально активных участках поверхности без применения специальных масок [90].

Организационно-технические факторы непосредственно в процессе электролиза не участвуют, однако создают все необходимые условия для того, чтобы он надёжно выполнялся в течении длительного периода времени. К ним относятся постоянная фильтрация электролита от посторонних механических примесей и продуктов химических и электрохимических реакций, строгое поддержание на оптимальном уровне концентрации всех компонентов электролита и характеристик режима электролиза. Финалом всей организационно-технической работы является создание системы активного контроля необходимых свойств тонких плёнок и автоматического управления их качеством.

Выше были рассмотрены только общие требования к условиям формирования качества электрохимических покрытий. Что же касается тех слоёв, что используются в производстве изделий радиоэлектроники, то требования, предъявляемые к ним, намного шире, многокритериальней и «жестче». Это не только хорошая адгезия к подложке, высокая коррозионная стойкость, мелкокристаллическая структура, но и высокая чистота осаждаемого металла, низкие внутренние напряжения, высокие электропроводимость, износостойкость, отражательная способность, равномерность по толщине и структуре, низкое контактное сопротивление, хорошая паяемость, свариваемость, пластичность, а также стабильность их в течений длительного времени. Как показано в ряде работ [43,91,92], перечисленные свойства могут находиться в противоречии друг с другом: так высокая отражательная способность покрытий сопровождается большими внутренними напряжениями, которые могут привести к нарушению адгезионной прочности, и значительным количеством включенных примесей, снижающих удельную электропроводность и прочность микросварных соединений; покрытия с низкими внутренними напряжениями характеризуются низкой износостойкостью и т. д. [92]. Это создает проблемную ситуацию при выборе оптимального варианта технологического процесса, удовлетворяющего многочисленным условия качества.

Кроме того требования к покрытию не остаются постоянными и однородными по толщине, а определённым образом изменяются от слоя к слою (рис. 1.9). Так, первый слой, прилегающий к основе, должен обеспечить высокую адгезию покрытия к основе, сформировать его собственную мелкокристаллическую структуру и уменьшить влияние подложки на процесс кристаллизации металла. Второй, центральный слой обеспечивает коррозионную стойкость, электропроводность, пластичность, т.е. основное требование, предъявляемое к изделию, исходя из его назначения; он должен быть сформирован с максимальной скоростью. Третий, наружный слой обеспечивает блеск, способность к пайке или сварке, насыщение поверхности легирующим компонентом, поглощение световой энергии, декоративную отделку, т.е. дополнительную характеристику изделия [93].



Рис. 1.9. Структура ФЭП и состав требований к слоям

Перечисленные требования к отдельным слоям покрытия могут быть выполнены при помощи различных форм и параметров периодического тока. Таким образом, изменяя процесс электролиза во времени по заранее составленной программе, можно в одной гальванической получить композиционно-модулированную многослойную структуру (КММС), с отличающимися физико-механическими свойствами каждого слоя. Одновременно могут быть решены проблемы повышения производительности и экономии остродефицитных материалов. При переходе от чистых металлов к сплавам появляется дополнительная возможность формировать микрослои не только с различной структурой, но и с различным фазовым составом (рис. 1.10).

Получение многослойного покрытия на основе никеля и сплава олово-никель осуществили чередующимися «пачками» импульсов тока высокой и низкой частоты [94,95]. Для образования высокопрочных покрытий чередующиеся микрослои должны существенно отличаться субструктурой и текстурой [96]. Микрослои никеля толщиной 20-30 нм с более равновесной структурой получены на высокой частоте импульсного тока, а неравновесные структуры – на низкой частоте за время 5-10 с. Микротвердость и прочность на разрыв никелевых КММС увеличилась на 15-20% по сравнению с монослойным никелевым покрытием, осажденным импульсным током [95,47].

Электроосаждение сплава серебро-палладий осуществляли двухимпульсными за период токами с модуляцией амплитуд прямоугольных и треугольных импульсов [98]. В предложенном режиме формируется слоистое покрытие: слои толщиной 100 нм, обогащенные серебром, чередуются с микрослоями толщиной 10 нм, обогащенные палладием. Исследования показали, что КММС на основе сплава $Ag-Pd$ имели более низкое и стабильное контактное сопротивление, чем покрытия, полученные на постоянном и импульсном токах.

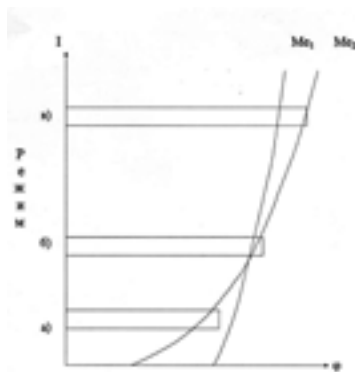


Рис. 1.10. Влияние программируемых режимов работы электролиза на катодную поляризацию и фазовый состав двухкомпонентного сплава

Кроме того, большое количество чередующихся микрослоев при одной и той же общей толщине обеспечивает существенное снижение пористости. Это возможно за счет несовпадения микропор в чередующихся микрослоях и вероятным их перекрытием последующими слоями. Перекрытию пор также способствует преимущественный рост осадка параллельно подложке, а не перпендикулярно ей [13].

В работе [99] показана перспективность использования в качестве носителя информации чередующихся слоев меди и сплава меди с оловом, осажденных из одного электролита, для создания программно-временных устройств со сложной логикой. Независимость электрохимического поведения слоев от толщины позволяет обеспечить заданную последовательность временных задержек, существенно отличающихся друг от друга по длительности.

Проведенный анализ показывает, что электрохимическим методом можно эффективно формировать КММС с ультратонкой микроструктурой и уникальными свойствами, удовлетворяющими современным требованиям к системам металлизации в радио-, микро- и нанoeлектронике.

ГЛАВА 3

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫХ ОПЕРАЦИЙ НА КАЧЕСТВО ФЭП

3.1 Влияние технологии изготовления деталей на структуру и морфологию поверхности используемых материалов

Качество гальванических покрытий, особенно тонких, в значительной степени определяется состоянием поверхности покрываемых изделий при их погружении в ванну. При этом важно, чтобы перед металлизацией с покрываемой поверхности были удалены не только разного рода загрязнения (например, жировые), но также оксидные слои, которые выполняют роль разделительных между основным металлом и покрытием, уменьшая прочность сцепления между ними. С другой стороны, параметры топографии исходной поверхности с учетом их трансформации в покрытие должны максимально удовлетворять требованиям эксплуатации и с наилучшей надежностью выполнять предписанные функции.

В тех случаях, когда детали изготовлены из однородного металла, можно, используя рекомендации ГОСТ 9.047-91, выбрать априори рациональную технологическую схему подготовки поверхности под гальваническое покрытие. Если же детали изготовлены из сплавов, то необходимо учитывать также их неоднородность. Выходящие на поверхность фазовые элементы характеризуются различной электрохимической активностью [129] и в случае, если они порождают затруднения процесса восстановления ионов металла из электролита, в местах их выхода на поверхность могут формироваться поры в покрытии. Чаще всего они образуются там, где концентрируются неметаллические включения разного происхождения (оксиды, сульфиды, гидриды, окисульфиды, карбиды), которые образуют избыточные фазы в сплавах. В процессе подготовки деталей делают все необходимое, чтобы удалить их с покрываемых поверхностей и сделать их более однородными.

При изготовлении деталей электронной техники структура и поверхность исходного материала претерпевают существенные изменения при различных технологических операциях. Так, процесс производства корпусов ИМС включает штамповку металлических комплектующих, их отжиг в водороде, сборку корпуса, горячее литье

стекломассы под давлением, спекание для получения вакуумплотного спая и последующую металлизацию. Спекание стеклокерамической массы с деталями металлической аппаратуры происходит при температуре 800-900°C в воздушной среде. Под действием технологических факторов наблюдается укрупнение зерна металла и образование на его поверхности оксидной пленки такой толщины, которая необходима и достаточна для образования надежного спая «металл-стекло».

Коваровая лента 29НК толщиной 0,1–0,15 мм, из которой изготавливаются металлические детали корпуса ИМС, в состоянии поставки имеет равномерную волокнистую структуру, а на поверхности – сетку микротрещин, расположенных перпендикулярно направлению проката (рис. 3.1 а, б). Микротрещины, как правило, располагаются попарно, ограничивая участки поверхности $S \approx (5-20) \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$. Они отличаются повышенной (до 700-800 МН/м²) микротвердостью, глубина их залегания доходит до 20 мкм и характеризуются скоплением кристаллических фаз на поверхности металла (рис. 3.1 в). При изготовлении деталей штамповкой такие участки вследствие повышенных внутренних напряжений выкрашиваются, образуя на поверхности изделий раковины (рис. 3.1 г). Последующий отжиг (рис. 3.1 д, е, ж) деталей и их спекание в воздушной среде со стеклокерамической массой (рис. 3.1 з) приводят к резкому увеличению размера зерна с 0,0021 до 0,038 отн.ед., образованию оксидной пленки, которая через межзеренные границы проникает в толщу металла на глубину до 50-60 мкм. Образовавшаяся пленка должна быть полностью удалена при последующих операциях травления, отбела и активирования (рис. 3.1 и). Крупнозернистая структура и наличие оксидных пленок в межфазных зазорах приводят к образованию клина между зернами при травлении, увеличению времени вытравливания оксидов, развитию шероховатости поверхности (рис. 3.2 а, б, в, г). Трудноконтролируемые химические процессы травления не поддаются управлению и часто приводят к образованию таких дефектов, как перетравы, шелушение покрытий из-за слабого сцепления с основой, образование при формовке выводов микротрещин в основе, доходящих до покрытия и др. (рис. 3.3 а, б).

Высокоразвитая поверхность металлических деталей корпуса ИМС приводит также к значительному перерасходу металла покрытия, что особенно важно при использовании в качестве функциональных покрытий серебра, золота, палладия и их сплавов. Одновременно происходит снижение прочности и увеличение контактного сопротив-

ления сварных соединений, выполненных по этому покрытию, так как диффузионное взаимодействие происходит только на микровыступах поверхности, увеличиваются нагрузки на сварочный инструмент для обеспечения необходимого коэффициента обжатия проволочных выводов, появляется большое количество обрывов проволоки, брака на операции сварки. Даже самая тщательная многоступенчатая подготовка корпусов ИМС к гальваническому осаждению покрытий не гарантирует высокое качество, так как при промывках и переносе деталей из подготовительных ванн в ванны электролиза оксидные пленки успевают зародиться на поверхности металла.

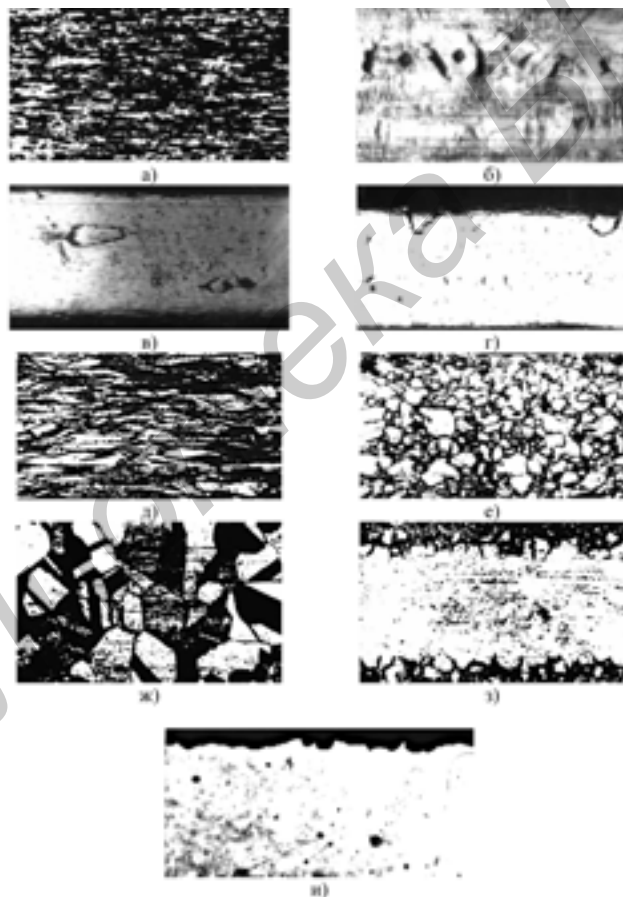


Рис. 3.1. Структура и морфология поверхности коваровой ленты после различных стадий технологического процесса изготовления корпусов ИМС

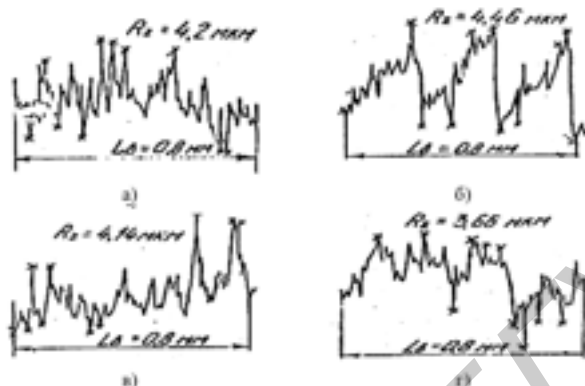


Рис.3.2. Профилограммы поверхности ковара после технологических операций подготовки к нанесению гальванопокрытий: а – обезжиривание, б – травление, в – отбеливание, г – активирование.

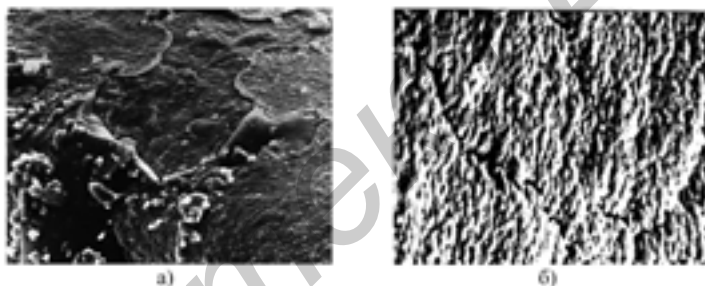


Рис. 3.3. Дефекты, возникающие в ФЭП вследствие некачественной подготовки изделий: а – низкая адгезия (шелушение), б – микротрещины.

С целью предотвращения окисления коваровой арматуры при изготовлении корпусов ИМС предлагается операцию спекания проводить в две стадии. На первой стадии для образования надежного вакуумплотного спая между металлической арматурой и стекломассой отформованные основания корпусов загружают в графитовые кассеты и помещают в туннельную камеру-печь. Температуру в камере поднимают от 25 до 700°C со скоростью 5-10°C/мин. При максимальной температуре происходит полное удаление технологической связки-пластификатора, в качестве которой используется парафин, а медленное ее возрастание не приводит к образованию в соединении пор, трещин, механических напряжений, а также потере герметичности. Толщина окисленного слоя на поверхностях доньшка, выводов и рамки составляет 1-2 мкм на каждую сторону.

Вторая стадия спекания проводится в закрытых графитовых касетах при возрастании температуры от 700 до 900°C со скоростью 50°C/мин в защитной нейтральной (N_2 , Ar) или слабо восстановительной (H_2 , CO) среде высокой степени очистки. Толщина оксидного слоя на второй стадии процесса практически не увеличивается, поэтому для ее удаления требуется меньше времени и низкая концентрация травителей. Поверхность металлических деталей после подготовительных операций имеет однородную структуру со сглаженным микрорельефом, которую повторяет последующий слой гальванического покрытия (рис. 3.4).

Снижение кристаллической шероховатости поверхности достигается введением технологической операции полирования кобальта и никеля в растворе [130], г/л: соляная кислота – 120-140; азотная кислота – 70-140; 2-бутиндиол-1,4 – 0,13-0,50; смесь полиэтиленгликолевых эфиров высших жирных спиртов (ОС-20) – 1,5-5; уайт-спирит – 9-18. Соляная и азотная кислоты вступают в реакции с оксидами металлов и очищают поверхность. Смачиватель ОС-20 и 2-бутиндиол-1,4, адсорбируясь в процессе полирования в микровпадинах поверхности, способствуют преимущественному растворению микровыступов и выравниванию поверхности. Уайт-спирит предназначен для стабильной работы раствора и предотвращения пенообразования. Использование предложенного полирующего состава позволяет достигнуть повышения чистоты и отражательной способности поверхности уже при удалении малых количеств материала, без изменения размеров деталей, что является очень важным при проведении последующих операций.

Однако с течением времени полирующий эффект раствора снижается, увеличивается степень растравливания поверхности. Для повышения отражательной способности и стабильности в раствор вводят сульфаниловую кислоту (0,1-0,7 г/л) как блескообразователь и диметилоткадациламина гидрохлорид (0,05-1,0 г/л), который выполняет функцию ингибитора коррозии [131]. Обработка изделий (корпусов ИМС) в приведенном растворе обеспечивает высокий полирующий эффект в течение длительного периода времени и снижение шероховатости с $R_z = 3,6-3,7$ до $R_z = 0,3-0,35$ мкм в течение 3-5 мин при температуре 60-70°C. Применение химического полирования деталей перед гальваническим осаждением покрытий позволяет уменьшить их реальную поверхность (рис. 3.4 д) и тем самым экономить остродефицитные материалы, увеличить производительность процесса электролиза.

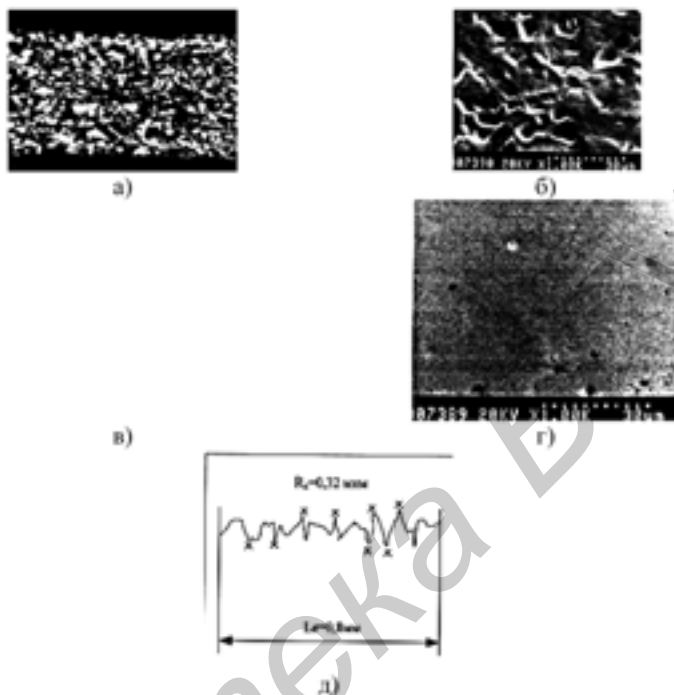


Рис. 3.4. Влияние двухстадийного процесса спекания (а, б, в) и химического полирования (г, д) на структуру и микрорельеф материала корпусов ИМС.

3.2 Подготовка поверхностей деталей перед нанесением покрытий

Подготовка деталей перед нанесением покрытий играет важную роль в обеспечении качества изделий. При недоброкачественной подготовке невозможно получение бездефектного покрытия. Плохая подготовка проявится или в момент сдачи готовой продукции, или в дальнейшем технологическом процессе изготовления изделий, или при их эксплуатации. Для повышения качества покрытия деталей применяют следующие виды предварительной обработки: термическую, механическую или химическую, каждая из которых в одинаковой степени важна и требует самого внимательного отношения.

Термическая обработка проводится для деталей изготовленных из коррозионностойких сталей (перед хромированием), алюминия и его сплавов, магниевых сплавов, титана и его сплавов. Цель термо-

обработки состоит в снятии механических напряжений, уменьшении внутренних напряжений и получении надлежащего сцепления покрытий с металлом основы. Термообработка указанных материалов проводится в следующем режиме: температура нагрева 200-350 °С, время от 0,5 до 2 часов.

Механическая обработка включает абразивную обработку, полирование и шлифование. Абразивную обработку (гидропескоструйную, дробеструйную и обработку абразивными материалами) применяют для удаления толстых оксидных слоев с деталей из черных и цветных металлов после литья под давлением и по выплавляемым моделям, а также холодной штамповки. Дробеструйная обработка стальной дробью или металлическим песком не применяется для деталей из медных сплавов, алюминия и его сплавов, магниевых сплавов. Обработка абразивными материалами обеспечивает сцепление металлических покрытий с поверхностью деталей из алюминиевых и титановых сплавов. Для деталей из коррозионно-стойких сталей используют стальной песок во избежание наносной коррозии. Для получения шероховатой поверхности деталей из цветных металлов перед осаждением матовых покрытий, например черных светопоглощающих покрытий хромом или никелем, целесообразно использовать фруктовую косточку, скорлупу орехов [1].

Шлифование и полирование выполняют для получения гладкой поверхности перед осаждением блестящих покрытий. Для этого используют природные и искусственные абразивы. Полирование хромовой пастой не рекомендуется для деталей из алюминия и его сплавов. Для шлифования используют более твердые круги, для полирования и обработки рельефных деталей – более эластичные.

Хорошие результаты дают мокрое шлифование и полирование в барабанах с шлифовальным или полирующим материалами при соотношении деталей и обрабатываемых материалов около 1:5. При такой обработке происходит сглаживание острых углов, снятие заусенцев, сглаживание поверхности поковок и отливок. Для сухого полирования можно использовать опилки твердых пород дерева (бука, граба, ясеня), заполняя барабан почти полностью, для ограничения движения деталей в массе, находящейся в барабане. Варьирование шлифовальных и полирующих материалов в различном их сочетании, частоты вращения барабана, степени его заполнения, количества жидкой среды дает большие возможности при обработке всевозможных деталей.

Перед механической обработкой детали с жировыми загрязнениями подвергают обезжириванию органическими растворителями. Обезжиривание необходимо и после механической обработки; в этом случае можно использовать синтетические моющие средства.

Химическая обработка включает процессы: обезжиривание органическими растворителями, химическое и электрохимическое обезжиривание; разрыхление и удаление окалины после термообработки, травление, удаление травильного шлама и осветление; активацию; химическое и электрохимическое полирование; обработку деталей из легких металлов и их сплавов перед нанесением металлических покрытий [1].

3.3 Моющие среды и технология обезжиривания

Обезжиривание органическими растворителями применяют для удаления с деталей, в основном, жировых и масляных загрязнений. Такие растворители не универсальны: шлифовальные и полировальные пасты они растворяют частично, так же как и остатки СОЖ, содержащие жирные кислоты и образующие с рядом металлов (медью, железом) твердые пленки нерастворимых мыл; в них не растворяются остатки канифольных флюсов и лакокрасочные клеи, для удаления которых приходится применять азеотропные смеси растворителей.

Использование галогенизированных углеводородов для удаления консистентных смазок (расконсервации) неэкономично: смазки, наносимые на детали или заготовки при межоперационной защите в количестве 2–4 г/м², быстро насыщают растворитель и расконсервация прекращается. Применение пульверизации при этом процессе не обеспечивает проникновение растворителя ко всем участкам поверхности и плохо растворяет загрязнения; степень очистки этим способом незначительна, но увеличивается его расход. Ручной способ дает хорошие результаты, но существенно зависит от квалификации исполнителя, о чем говорит разброс данных по чистоте обработки. При погружении деталей в ванны с растворителем процент остающихся загрязнений велик: его можно значительно снизить последовательным погружением в ряд ванн с температурой растворителя 25–45°С. Но с повышением температуры растворителя возрастают его потери: так, потери трихлорэтилена даже при температуре 25–35 °С составляют около 0,2 кг/м².

Обезжиривание в паровой фазе эффективно для удаления легко растворимых загрязнений с деталей, теплоемкость которых может обеспечить конденсацию значительного количества паров растворителя на их поверхности, а также в том случае, если коэффициент заполнения парового объема составляет 0,7-0,8. Температура деталей должна быть на 30°C ниже температуры паров растворителя: если разность температур уменьшается до 25°C, обезжиривание прекращается. Температура охлаждающих труб верхней камеры аппарата-испарителя должна быть в пределах 8-14°C [132].

Наилучшую очистку обеспечивает ультразвуковое обезжиривание в нагретом растворителе. Мелкие детали хорошо обезжириваются в корзинках из частично рифленой сетки с шагом плетения 3-12 мм. Такое плетение препятствует слипанию деталей и экранированию их друг другом, обеспечивая равномерную очистку. Обычно до ультразвукового обезжиривания детали обрабатывают погружением в жидкий растворитель для удаления основной массы загрязнений, а после ультразвукового обезжиривания промывают детали в жидком растворителе. Использование этого способа обычно ограничивается случаями, когда необходима высокая степень чистоты поверхности деталей. Этот способ характеризуется высоким расходом растворителя до 65 г/м². Качество обезжиривания различными способами приведено в табл. 3.1.

Таблица 3.1 – Качество обезжиривания в трихлорэтилене различными способами

Способ обезжиривания	Остаток загрязнений, %
Пульверизация	86
Погружение и покачивание	70
В паровой фазе	60
Ручная протирка	8-20
Ультразвуковой	0,5

Регенерация растворителей производится перегонкой. Обогрев перегонных кубов может быть водяным, паровым и электрическим. Температуру стенок перегонных кубов следует регулировать; она должна быть несколько выше температуры кипения растворителей. Сбор отходов растворителей проводят с учетом требований техники безопасности и норм защиты окружающей среды: кубовые остатки сливают в закрытые емкости и регенерируют согласно действующих

норм. При ручном переливании растворителей следует пользоваться респираторами с аэрозольным фильтром, а для защиты рук применяют биологические перчатки – пасты ИЭР-1, ИМ-1, ХИОТ-6.

Контроль степени очистки деталей, предназначенных для покрытия, после обезжиривания органическими растворителями обычно не производится, так как остатки загрязнений удаляются при последующих операциях подготовки. При необходимости проверки степени очистки можно воспользоваться ультрамикроскопом «Хроматоскоп-ЗМ» или ультрафиолетовым осветителем КФ-4М. Проверку степени очистки с помощью приборов или химическим способом обычно производят при отработке процессов обезжиривания в том или ином растворителе или при внедрении установок для обезжиривания.

Контроль самих растворителей можно производить по степени зажиренности; так, при зажиренности трихлорэтилена до 20 % производят регенерацию растворителя. Для контроля растворителя можно использовать величину pH водной вытяжки, ее электрическую проводимость и т. д.

Химическое обезжиривание, выполняемое в растворах технических моющих средств (ТМС) и в щелочных растворах, имеет определенные преимущества перед обезжириванием в органических растворителях. Растворы для химического обезжиривания универсальнее: в них удаляется большая часть СОЖ, отрываются от металла прилипшие частицы абразива и графита, снимаются консервационные и технологические смазки. После химического обезжиривания остается примерно $3 \cdot 10^{-9}$ г/м² загрязнений.

Обеспечение техники безопасности при работе с этими растворами сравнительно несложно, но защита окружающей среды требует проведения серьезных организационно-технических мероприятий, так как сброс растворов в канализацию или водоемы может нанести большой урон природным ресурсам. Технические моющие средства содержат смесь ПАВ и органические добавки. Это малотоксичные, трудно горючие продукты с pH 8-9,5 применяются для очистки практически всех металлов и сплавов за исключением цинковых сплавов. Они могут содержать ингибиторы коррозии, что обеспечивает сохранность деталей от атмосферной коррозии на период межоперационного хранения около 10-20 сут.

В растворах, содержащих ПАВ, одновременно протекает несколько процессов, суммарная эффективность которых зависит от сочетания свойств входящих в них компонентов. Адсорбция ПАВ на границе

масло/раствор снижает межфазное поверхностное натяжение, масляные пленки разрываются и масло свертывается в капли; водная часть раствора выталкивает масло и смачивает освободившуюся поверхность металла. Адсорбированные каплями масла ПАВ препятствуют их слипанию, способствуют образованию эмульсий и удерживают масло в объеме раствора, препятствуя тем самым повторной адсорбции масла. Подобные процессы происходят и при очистке металлов от твердых загрязнений (абразивной пыли, графита и т. п.), которые, переходя в объем раствора, образуют суспензии.

Щелочные растворы для химического обезжиривания обычно содержат в качестве основных компонентов: едкий натр, нейтрализующий кислотные составляющие загрязнений, снижающий поверхностное натяжение растворов, повышающий pH ; кальцинированную соду, служащую слабым эмульгатором и буфером для поддержания pH в оптимальных пределах; тринатрийфосфат и силикат натрия, являющиеся очень сильными эмульгаторами и образующие на поверхности деталей адсорбционные пленки, защищающие от подтравливания такие металлы, как алюминий, цинк и др. Для усиления моющего действия в растворы вводят ПАВ, например синтанол ДС-10, или добавки, действие которых увеличивает маслосъемкость и снижает поверхностное натяжение. При подборе составов для химического обезжиривания следует учитывать их моющее действие, оцениваемое по величине остаточных загрязнений, коррозионную активность, маслосъемкость, pH (чем выше pH , тем эффективнее обезжиривание), эмульгирующую способность и другие характеристики.

При введении новых составов ТМС проверка и испытания их воздействия на металлы и сплавы необходимы. При этом не следует забывать об экологической стороне: ПАВ не приходится считать безвредными соединениями, особенно опасны катионоактивные ПАВ, например четвертичные аммониевые основания, взаимодействующие с гемоглобином, раздражающие кожные покровы и действующие на глаза. Менее токсичны анионоактивные ПАВ, но и они вызывают аллергические явления, особенно, если содержат бензольные кольца (сульфонол-3 и т. п.). Неионогенные ПАВ типа ОП-7 или ОП-10 являются биологически жесткими и не должны применяться в производстве.

Способы химического обезжиривания могут быть разными: окунаем, струйными, ультразвуковыми, вибрационными, смешанными. Выбор способа химического обезжиривания определяется типом мо-

ющих составов, имеющимся оборудованием, формой и материалом обезжириваемых деталей и другими факторами.

Целесообразно обратить внимание на применение химического обезжиривания для расконсервации деталей или заготовок от консистентных смазок типа пушечных, а также смазок ЦИАТИМ и ряда других. Смазки применяются для межоперационной защиты деталей. Производственный опыт показывает, что при обдувке расконсервированных деталей сжатым воздухом, остатки смазок попадают в атмосферу цеха, образуют аэрозоли, в которые оседают на зеркало электролитов и при погружении в ванны деталей адсорбируются обезжиренной поверхностью металла, что сводит на нет всю подготовку и провоцирует осаждение покрытий с низкой адгезией. Расконсервация должна производиться на соответствующих участках. Сушку деталей следует производить в потоке воздуха, нагретого до 90-100 °С и поступающего из отдельной линии приточной вентиляции, снабженной дополнительными, периодически очищаемыми фильтрами.

Для ускорения расконсервации рекомендуется предварительное оплавление смазок в низковязких минеральных маслах, нагретых до 110-120°С (превышение этой температуры может привести к вспышке) при условии терморегулирования. После выгрузки деталей из расконсервирующих растворов их протирают волосяными щетками, смоченными ЛВЖ, что допустимо только при условии заземления деталей во избежание скапливания статического электричества и возгорания.

Электрохимическое обезжиривание обеспечивает окончательную очистку деталей от всевозможных загрязнений, оставшихся от предыдущих операций обезжиривания. Электрохимическое обезжиривание производится в том же растворе, что и химическое при условии варьирования содержания едкого натра. Так, при обезжиривании деталей из цинковых сплавов, меди и медных сплавов едкий натр исключают из состава. Для обезжиривания разных металлов и сплавов рекомендуется использовать и разные ванны; при обезжиривании всех деталей в одной ванне некоторые металлы могут претерпевать неблагоприятное для них воздействие, для других металлов продолжительность обезжиривания может оказаться слишком большой и т. д.

Выделяющиеся при электрохимическом обезжиривании пузырьки газов способствуют отрыву от металла оставшихся на нем загрязнений, отводят их в объем электролита и частично выносят в атмосферу. Образующиеся в прикатодном слое активные щелочи в 20 раз

быстрее, чем при химическом обезжиривании, омыляют жиры. Выделяющийся водород может восстанавливать оксидные пленки, а также предотвращать их образование при обезжиривании. При катодном обезжиривании отрицательно заряженные цветные металлы не растворяются в щелочных растворах, но притягивают к себе положительно заряженные ионы металлов, мыла и некоторые коллоиды, содержащиеся в электролите, с образованием рыхлого налета на деталях. При катодной поляризации в щелочных электролитах происходит наводороживание деталей, причем при последующем нанесении покрытий катодно-обезжиренные поверхности поглощают больше водорода. В местах диффузии водорода в металл (в области границ зерен) при катодном обезжиривании происходит изменение легирующих компонентов [1].

Катодная поляризация должна быть кратковременной, после чего детали переключают на анод. Длительность катодной обработки не должна превышать 0,5-1,0 мин, тогда как анодная обработка может быть продолжительнее и доходить до 4-5 мин. От положительно заряженной поверхности деталей отталкиваются положительно заряженные загрязнения коллоидного типа, накапливающиеся в электролите при катодной поляризации и налипающие на металл.

Детали из сплавов меди, олова, алюминия можно обезжиривать на катоде с последующим кратковременным (15-20 с) переключением на анод для удаления упомянутых загрязнений, во избежание окисления и растворения в щелочных электролитах. Более продолжительная анодная поляризация может привести к растворению отдельных компонентов сплавов меди (цинка, олова, алюминия) и появлению на деталях «рисунка». Детали типа пружин, стальные детали с цементированными поверхностями и тонкостенные детали обезжиривают только на аноде. Детали, паяные низкотемпературными припоями, не рекомендуется обезжиривать электрохимическим способом; детали из цинковых сплавов, напротив, обезжиривают только электрохимически.

При анодной обработке деталей электролит засоряется загрязнениями, которые при последующей катодной обработке очередной партии деталей снова прилипают к поверхности деталей. При возрастающем содержании загрязнений увеличивается время анодной обработки. Для предохранения электролитов от загрязнений (если позволяют цеховые помещения) целесообразно устанавливать специальные ванны только для анодного обезжиривания.

Параметры режима обезжиривания – температура, длительность и плотность тока. С повышением температуры возрастает активность растворов, понижается вязкость масел и жиров, уменьшается электросопротивление электролитов, давая возможность использовать более высокие плотности тока. Тем не менее нецелесообразно увеличивать температуру электролита выше 80°C во избежание коррозии или потускнения нестойких металлов, для предотвращения излишнего нагрева большой массы деталей и испарения летучих компонентов. Для получения чистой поверхности деталей необходимо выдерживать детали в обезжиривающем составе строго определенное время. Обезжиривание ускоряется почти прямо пропорционально повышению плотности тока, но последняя ограничивается расходом электроэнергии из-за катодного и анодного перенапряжения, перегрева загрузочных приспособлений и контактов между шинами и крючками загрузочных приспособлений, а также перегрева постоянных сочленений-контактов коммутационных электрических цепей, питающих ванны. Эксплуатация ванн обезжиривания предусматривает корректирование состава, периодическое отстаивание, декантирование, очистку от шлама, введение пеногасителя при образовании большого количества пены и регенерацию (подкисление, удаление масел, анализ, корректирование и повторное использование).

Так, электрохимическое обезжиривание металлокерамических корпусов перед химическим никелированием проводят при плотности тока 3 А/дм² в течение 10 минут при температуре 65-80°C в растворе состава: $NaOH$ – 10-15 г/л, Na_2CO_3 – 20-30 г/л, Na_3PO_4 – 30-70 г/л, Na_2SiO_3 – 10-30 г/л.

3.4 Химическое и электрохимическое травление

Для травления деталей в гальваническом производстве применяются почти все известные минеральные кислоты. Наиболее широкое распространение получила серная кислота, травильные растворы на основе которой недороги, удобны в обращении, используются в достаточно полной степени и допускают нагрев до 90 °C. Соляная кислота дает высокую скорость травления при нормальных температурах и характеризуется быстрой растворимостью хлоридов металлов, подвергающихся травлению. Однако соляная кислота летуча, при повышении температуры солянокислых

растворов имеют место большие потери; немаловажным фактором является усиление коррозии оборудования под действием паров соляной кислоты. Допустимой температурой нагрева таких растворов является 40°C.

Азотная кислота, являющаяся окислителем, как правило, применяется в смесях с другими кислотами для травления деталей из коррозионно-стойких сталей, медных сплавов, никельсодержащих сплавов типа ковар, титановых сплавов. Осторожно следует относиться к рекомендациям по травлению магниевых сплавов в растворах азотной кислоты, в которых происходит значительный сьем металла и образуются горючие газы, дающие вспышки тем больше, чем выше концентрация кислоты; опасность и масштаб вспышек резко возрастают при концентрации кислоты 50 г/л и выше [1].

Ортофосфорная кислота не летуча, хорошо растворяет оксидные пленки на углеродистых, низко- и среднелегированных сталях; после травления на поверхности сталей остается тонкая пассивирующая пленка фосфатов железа. Процесс травления в фосфорной кислоте протекает медленнее, чем в серной и соляной кислотах. Фосфорная кислота входит в растворы для травления алюминиевых и магниевых сплавов.

Фтористоводородная кислота, используемая в смесях для травления коррозионно-стойких сталей, кремнистых бронз, титана и титановых сплавов, требует особой осторожности и строгого соблюдения техники безопасности (кислота легко всасывается через кожу в организм, разрушает костную ткань). Поэтому фтористоводородную кислоту заменяют ее солями, образующими в смесях с сильными кислотами фтористоводородную кислоту в незначительных количествах, достаточных для проведения травления.

Из других кислот находят применение уксусная кислота (для травления в смеси с азотной кислотой сплавов типа ковар), борфтористоводородная кислота (для травления свинецсодержащих латуней) и хромовый ангидрид (для обработки магниевых сплавов), являющийся сильным окислителем.

Из гидроксидов применяют едкий натр для травления алюминия и его сплавов, дающий очень большой сьем металла (до 10-25 мкм за 0,5-1,0 мин при температуре 70°C) и приводящий к перетравливанию деталей, а также для травления листового материала из магниевых сплавов. Для травления алюминиевых сплавов перед нанесением металлических покрытий используют гидроксид кальция.

Сочетание различных кислот и их солей, использование гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов, применение различных температур растворов дают чрезвычайно большой ассортимент травильных сред. Скорость травления в рабочих растворах определяется не только исходным составом, но и примесями, накапливаемыми в них в больших количествах в процессе травления. Скорость травления является переменным фактором и трудно контролируемым, устанавливаемым опытным путем в зависимости от температуры и состава растворов, а также от характера оксидных пленок на деталях.

Для предохранения углеродистых сталей от перетравливания и наводораживания в растворы соляной и серной кислот вводят ингибиторы – сложные органические соединения, адсорбирующиеся на свободной от оксидов поверхности металла и образующие пленку, защищающую металл от действия травителя. В качестве ингибиторов используются исключительно синтетические продукты. Защитное действие ингибиторов в разных средах проявляется неодинаково: так, эффективный в растворах соляной кислоты метиленовый голубой в растворах серной кислоты обнаруживает слабое защитное действие, что указывает на зависимость ингибирующего эффекта от анионов кислот. Выбор ингибитора делают после тщательной проверки применительно к определенной группе металлов или сплавов. Ингибиторы могут приводить к изменениям свойств поверхности металлов, что может ухудшать качество гальванических покрытий.

Специфика травления отдельных металлов и сплавов объясняется различным составом и характером оксидных пленок. Так, оксидная пленка на углеродистых сталях, состоящая из Fe_2O_3 , которая образуется в атмосфере влажного воздуха, легко удаляется в растворах минеральных кислот. Состав оксидной пленки на сталях, образующийся при термообработке, достаточно сложный. К металлу прилегает слой оксида железа FeO , составляющий 50-80 % от общей толщины оксидной пленки, затем следует слой магнетита Fe_3O_4 (40-18 %) и слой оксида железа Fe_2O_3 (10-20 %). Помимо этого, в состав оксидной пленки при ее вдавливании в металл при прокате могут включаться сложные металлоорганические соединения, образующиеся при кратковременном (10^{-4} - 10^{-6} с) контакте металла с валками прокатных установок вследствие термического разложения смазочных масел. При температурах ниже $575^\circ C$ закись железа разлагается на железо и магнетит и в дополнение к имеющимся оксидам появляется плохо раствори-

мая пленка магнетита с вкраплениями железа. Высокотемпературные оксидные пленки удаляются тем легче, чем меньше интервал между термообработкой и травлением.

Кислота, проникающая в поры и трещины верхних слоев оксидной пленки, быстрее растворяет закись железа и металл, чем магнетит и оксид железа, которые, отрываясь от металла, переходят в шлам. Отрыв оксидов ускоряется выделяющимися при травлении пузырьками водорода. Скорость растворения стали зависит от содержания в ней углерода, возрастая при его повышении до 0,9-1,0 %. Наиболее труднорастворимым компонентом оксидной пленки является оксид железа, растворяющийся в соляной и серной кислотах с разной скоростью. С повышением концентрации соляной кислоты при обычной температуре растворимость в ней оксида железа значительно возрастает, а в серной кислоте остается неизменной. Данные о растворимости оксида железа в соляной и серной кислотах приведены на рис. 3.5. Применение растворов соляной кислоты высокой концентрации (более 100 г/л) не оправдано.

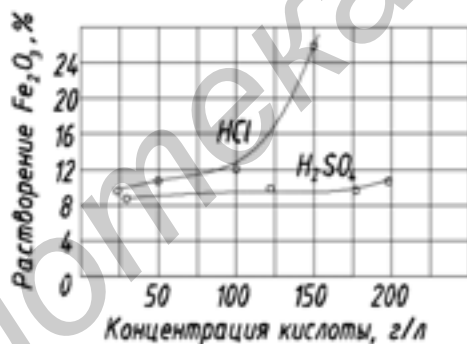


Рис. 3.5. Растворение оксидной пленки Fe_2O_3 в растворах соляной и серной кислот различной концентрации

Накапливающийся в травильном растворе хлорид железа ускоряет растворение оксида железа, что может способствовать перетравливанию деталей. Допустимое содержание железа в травильном растворе не должно превышать 50 г/л. Накопление хлорида железа мало заметно, так как растворимость его значительна, на деталях он не осаждается. Накапливающийся при травлении в растворах серной кислоты сульфат железа также ускоряет снятие оксидной пленки, но растворимость его незна-

чительна и сульфат железа начинает осаждаться на деталях, нарушая нормальный процесс травления. Небольшие количества сульфата железа интенсифицируют растворение оксидной пленки (рис. 3.6), но в то же время при накоплении железа увеличивается время травления, причем тем в меньшей степени, чем выше концентрация серной кислоты.

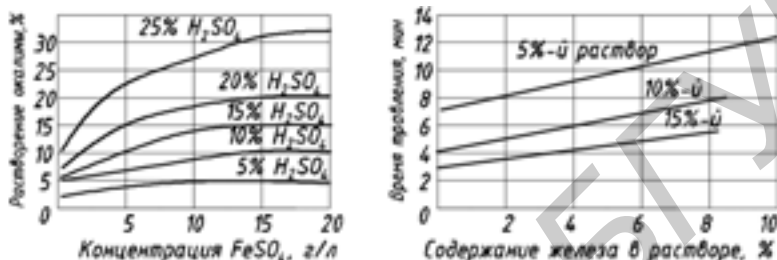


Рис. 3.6. Влияние концентрации сульфата железа на скорость растворения окалины (а) и содержание растворенного железа в растворе серной кислоты различной концентрации на время травления (б)

Оксидные пленки, образующиеся при термообработке легированных сталей, состоят из оксидов железа и легирующих элементов (хрома, кремния, марганца, алюминия, никеля и т. д.). Например, пленка на стали с 15-16% хрома и присадкой кремния может содержать 70% оксида хрома, 23% оксида железа и 2% кремния. Распределение оксидов по сечению пленки неравномерно: верхний слой на нержавеющей и жаропрочных сталях может содержать до 90% оксида хрома. В состав оксидных пленок могут входить и оксиды типа шпинелей, особенно плохо растворяющиеся в кислотах, например $Fe_2O_3 \cdot NiO$ и Cr_2O_3 . Для удаления оксидных пленок с легированных сталей применяют смесь кислот, в которые при травлении высокопрочных сталей вводят ингибиторы.

Состав оксидных пленок на медных сплавах также может быть неоднородным: верхние слои пленки состоят из оксида меди, а внутренние слои – из оксида меди (I). Раствор для травления меди и ее сплавов, содержащий серную кислоту, хорошо растворяющую оксидную пленку и почти не затрагивающую металл, и азотную кислоту в качестве окислителя с добавкой небольшого количества хлор-иона, хорошо известен. Ориентировочный съем металла в этих растворах составляет 1–2 мкм, что обуславливает применение этого раствора для блестящего травления [132].

Оксидные пленки, образующиеся на медных сплавах при термической обработке и вдавливаемые в случае проката в металл, похожи на цвета побежалости и их нередко пытаются снять в растворах блестящего травления, в которых они нерастворимы. Происходящее при этом подтравливание металла в местах свободных от оксидов такого типа приводит к появлению брака, который может обнаружиться только после нанесения покрытий.

При травлении меди и ее сплавов необходимо следить за температурой травильного раствора, которая повышается за счет экзотермической реакции растворения металла, особенно в летние месяцы, когда охлаждение ванн затруднено. Если раствор нагревается выше 30°C , на поверхности металла появляются фигуры травления, скопления раковин, напоминающих пятна. Выправить такие дефекты не удастся.

При травлении латуни следует обращать внимание на содержание хлор-иона, так как при повышении его концентрации поверхность латуни может покрыться пятнами и приобрести коричневый цвет в результате обеднения поверхностного слоя цинком и обогащения его медью. Для удаления шлама с медных сплавов после травления применяют растворы хромового ангидрида, в которых на поверхности деталей образуются прозрачные невидимые пленки оксидов, снижающие адгезию последующих покрытий и не всегда удаляемые при активации.

Слой оксидов на алюминиевых сплавах неодинаков: более тонкий и равномерный слой имеет место на деталях из деформируемых сплавов, более толстый на деталях из литья под давлением и по выплавляемым моделям. Едкий натр обеспечивает достаточно хорошее качество поверхности деталей из деформируемых сплавов, если содержание кремния в сплаве не превышает 0,8%. Съем металла в растворе едкого натра зависит от температуры, времени обработки и типа сплава (рис. 3.7).

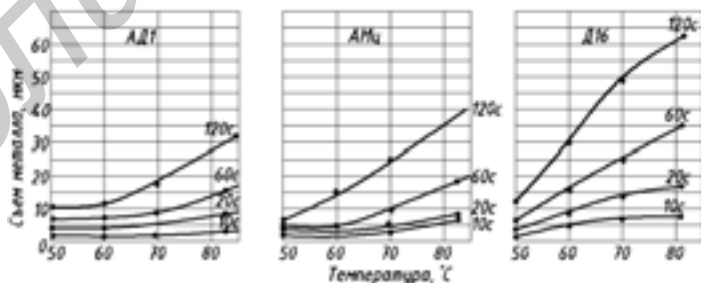


Рис. 3.7 Растворение сплавов алюминия при различной температуре и времени травления

Температуру растворов едкого натра не поднимают выше 80 °С. Время обработки составляет 0,5-1,5 мин в зависимости от типа сплава, чем сложнее сплав, тем значительнее его растворение (результат работы микроэлементов). Концентрация едкого натра в пределах 50–150 г/л при температурах 45-80°С сказывается незначительно на скорости травления и качестве поверхности металла. Однако, если содержание едкого натра снижается до 20-25 г/л, на металле появляются мелкие раковины.

При щелочном травлении образуются алюминаты, плохо отмывающиеся от поверхности деталей. Рекомендуется делать периодическую промежуточную энергичную промывку деталей в проточной воде. После обработки в щелочных растворах на поверхности алюминиевых сплавов остаются не растворившиеся легирующие добавки, для удаления которых используют обычно раствор азотной кислоты, в котором растворяются добавки, содержащие медь, цинк, магний. Для удаления добавок, содержащих никель, кремний, титан, используют смесь азотной и фтористоводородной кислот в соотношении 25: 1. В таких растворах на деталях образуются пленки из выпадающего в осадок фторида алюминия. Содержание фтористоводородной кислоты должно меняться в зависимости от обрабатываемого сплава.

Если поверхность чистого алюминия после травления в щелочном растворе и обработки в азотной кислоте получается светлой, то поверхность алюминия, легированного тяжелыми металлами – неоднородно окрашенной. Если детали изготовлены из плакированного проката и защитный плакирующий слой нарушен при механической обработке, то после травления поверхность деталей получается разноцветной: рядом с блестящим плакирующим слоем образуются серые пятна, полосы. Для выравнивания поверхности детали осветляют в растворе, содержащем 420-440 г/л азотной кислоты и 450-500 г/л серной кислоты, в течение 5–7 с.

При травлении деталей из алюминиевых литейных сплавов необходимо помнить о том, что литье склонно к образованию не только поверхностных усадочных раковин разной глубины и диаметра, но и внутренних раковин в виде замкнутых или сливающихся в своего рода цепочки пустот и каналов, достигающих поверхности. В сплавах, содержащих медь, магний, цинк, наблюдаются трещины. В пустоты и трещины проникают травители, образуя алюминаты и соли алюминия. Детали из литейных алюминиевых сплавов при подготовке к покрытию целесообразно обрабатывать механически, после чего

пропитывать лаками с высоким содержанием сухого остатка или жидким стеклом, которое после взаимодействия с алюминием становится устойчивым на воздухе, в воде и минеральных маслах.

Для снятия оксидной пленки с магниевых деформируемых и литейных сплавов используют растворы едкого натра с концентрацией 300–500 г/л, нагреваемые до температуры 80–90 °С. В растворы для обработки литейных сплавов вводят около 30 г/л кальцинированной соды. Для травления механически обработанных деталей из листового материала применяют раствор, содержащий 150–250 г/л хромового ангидрида. Для деталей из литейных сплавов пригоден раствор, содержащий 150–200 г/л хромового ангидрида, 25–35 г/л азотно-кислого натрия и 2,5–3,0 г/л фтористого кальция. Оптимальное время травления в таком растворе составляет 2–4 мин. В этом растворе можно обрабатывать и детали из деформируемых сплавов. Съем металла на магниевых сплавах МА2 и МА8 показан на рис. 3.8.

Рекомендуемые для травления магниевых сплавов растворы азотной кислоты дают большой съем металла, что видно из рис. 3.9. Поэтому к применению этих растворов для магниевых сплавов следует относиться весьма осторожно. Перед нанесением металлических покрытий магниевые сплавы подвергают травлению в растворах фосфорной кислоты и этилового спирта (съем металла 6–7 мкм/мин).

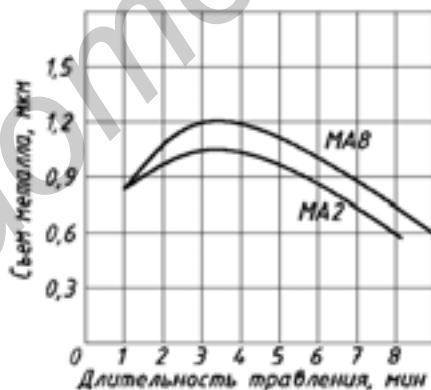


Рис. 3.8. Съем металла при травлении магниевых сплавов в растворе: 180 г/л CrO_3 , 30 г/л NaNO_3 , 25 г/л CaF_2 25°С

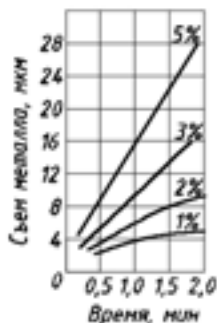


Рис. 3.9. Съем металла при травлении сплавов МА8 в растворах азотной кислоты различной концентрации

Для травления деталей из титана и его сплавов применяют разные кислотные смеси (фтористоводородной и азотной кислот, азотной, серной и фтористоводородной кислот) и чистые соляную и серную кислоты с добавкой хлористого натрия. Оксидные пленки на титановых сплавах после высокотемпературной обработки состоят в основном из рутила (диоксида титана) и оксидов легирующих элементов. Такие оксидные пленки требуют предварительного разрыхления.

Для облегчения снятия высокотемпературной окалины с титановых сплавов снижают кислотостойкость оксидной пленки путем изменения ее состава. Детали перед термообработкой обрабатывают в растворе, содержащем 2 % фтористоводородной кислоты и 10 % азотной кислоты, в течение 1 мин. сушат на воздухе и выдерживают 2-3 мин в растворе, содержащем 40 % нитрата натрия и 4 % карбоната натрия. Соли, осевшие на детали в количестве примерно 3 мг/см², разлагаются при термообработке до оксида натрия, который с рутилом образует титанат натрия. Это соединение в течение 15–20 мин растворяется в растворе, содержащем нитрат и фтор-основы. После травления поверхность металла получается чистой, светлой; наводораживание незначительное.

Электрохимический способ травления имеет определенные преимущества по сравнению с химическим. Катодное травление ускоряет процесс травления на 50–60%, примерно на 75% снижаются потери металла, при этом уменьшается наводораживание. Анодное травление металлов и особенно сплавов затруднено из-за разнообразия оксидных пленок. К недостаткам электрохимического травления следует отнести неравномерное удаление оксидов с поверхности профилированных деталей, обусловленное низкой рассеивающей способ-

ностью электролитов-травителей; значительный расход электроэнергии, составляющий в зависимости от толщины окалины и плотности тока около 1-4 кА/м²; образование кислотного тумана; необходимость установки ванн с охлаждением и отдельных источников питания. Поэтому предпочтение отдается химическому травлению как более технологичному и дешевому процессу. Электрохимическое травление обычно используют при работе с материалами, для которых невозможно качественное химическое травление.

Обезжелезнение т. е. удаление ферромагнитных загрязнений из деталей, также относится к процессам травления. Ферромагнитные загрязнения из алюминия, титана и их сплавов вытравливают кипячением в растворе, содержащем 50-60 г/л алюмокалиевых квасцов. Операция может длиться 4-5 ч. Вытравливание ферромагнитных загрязнений из латуней производят в растворе, содержащем 100 г/л серной кислоты при температуре 55-65 °С. Съем металла составляет 3-5 мкм для алюминия и его сплавов и около 0,5 мкм для латуней, титана и его сплавов. Остатки солей после обезжелезнения удаляют промывкой в растворе, содержащем 200 г/л щавелевой кислоты. Необходимая и достаточная продолжительность операции обезжелезнения устанавливается проверкой на приборах для определения магнитных загрязнений и, обычно, эта операция производится для достижения допустимого уровня ферромагнитных загрязнений.

Для ускорения обезжелезнения детали периодически промывают струей кипящей воды для смывания солей, оседающих на деталях и тормозящих травление. Радикальным способом уменьшения загрязнения деталей и сокращения операции обезжелезнения является применение хромированного инструмента на всех операциях механической обработки деталей и проведение этих работ на изолированных участках, защищенных от попадания на детали металлической ферромагнитной пыли, опилок и т. д. Затраты на организацию таких участков себя оправдывают, поскольку обеспечивают качество деталей и повышают культуру производства.

3.5 Особенности проведения подготовительных операций в условиях массового производства

Для золочения корпусов ИМС в условиях массового производства предлагается операцию активирования деталей, изготовленных из кобальта 29НК с барьерным слоем из никеля, проводить

электрохимическим способом на катоде в водном растворе, содержащем ортофосфорную кислоту (50-100 г/л) и гидразин сернокислый (5-10 г/л), после чего их следует перенести в ванну золочения без промывки (рис. 3.10).

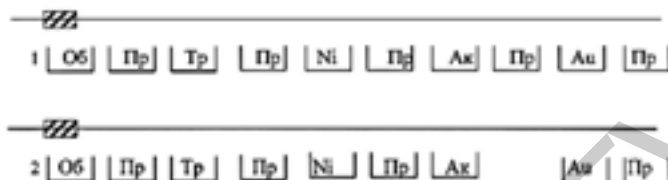
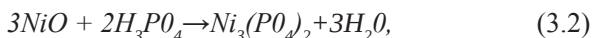


Рис. 3.10. Структура гальванической линии золочения корпусов ИМС: текущее (1) и опытное (2) производство. Об – обезжиривание, Пр – промывка, Тр – травление, Ni – никелирование, Ак – активация, Au – золочение.

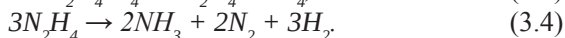
Обработка в растворе ортофосфорной кислоты и гидразина сернокислого позволяет полностью удалить образовавшуюся оксидную пленку за счет совместно протекающих химических и электрохимических реакций. При катодном активировании в растворе фосфорной кислоты и гидразина сернокислого на катоде протекает процесс выделения водорода, главная роль которого сводится к разрушению оксидных плёнок на никеле.



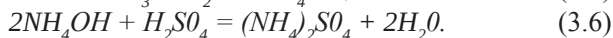
Фосфор способствует улучшенному проникновению H_2 вглубь оксидных слоев. Одновременно в растворе электролита протекает химическая реакция



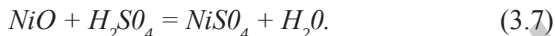
Гидразин в водных растворах в присутствии катализатора (Ni) разлагается



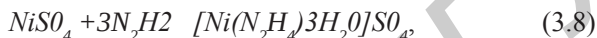
Образующийся аммиак нейтрализует кислоту на поверхности Ni и предохраняет его от последующего окисления вследствие протекающих реакций



Возможен и следующий процесс



Далее в присутствии гидразина возможно образование комплексных соединений,



которые затем легко диссоциируют.

По сравнению с широко известным для этих целей раствором соляной кислоты [133] ортофосфорная, хотя и обладает меньшей растворяющей способностью, однако процесс с ее участием протекает равномерно по всей поверхности, «мягче», без глубоких зон растравливания, в которых скапливаются продукты реакций, остатки кислоты, в конечном итоге приводящие к появлению пятен на покрытии и его отслаиванию в этих местах. Как показал анализ поверхности, активирование в ортофосфорной кислоте сопровождается также полирующим эффектом, шероховатость поверхности (R_z) снижается с 0,63 до 0,32 мкм, что позволяет сократить расход материала покрытия. Устранение промывки после активирования сохраняет восстановительную среду на поверхности деталей в период их транспортирования в ванну золочения и тем самым препятствует образованию пассивной пленки в этот период.

Изменение структуры гальванической линии и состава раствора для активирования поверхности привело к общему снижению брака на операции золочения корпусов ИМС (табл. 3.2). Брак, связанный с несовершенством подготовительных операций, в опытном варианте технологии практически исключен. Перенос изделий из одной ванны в другую без промывки не загрязняет ванну золочения, так как компоненты раствора активирования введены в состав ванны золочения, способствуют ее постоянной корректировке по этим компонентам и стабильности процесса. Исследования катодного выхода золота по току показали, что в стандартной фосфатной ванне золочения величина ВТК с течением времени снижается (табл. 3.3). Это объясняется тем, что работа с нерастворимыми анодами приводит к снижению в

растворе концентрации соли золота и фосфатов. Поэтому на производстве 1–2 раза в смену проводят корректировку электролита по основным компонентам. Введение в фосфатный электролит гидразина сернокислого увеличивает скорость осаждения золота на 5–6 %, а использование предложенного процесса активирования стабилизирует работу ванны по pH , солям фосфорной кислоты и гидразина сернокислого (корректировка необходима 1–2 раза в неделю).

Таблица 3.2 – Сравнительные результаты качества золотых покрытий корпусов ИМС

Тип корпуса	Процент брака			
	Общий		Непокрытые	
	Текущее производство	Опытное производство	Текущее производство	Опытное производство
К 401.14-4-02	9	7,92	2,9	0,4
К 401.14-4	9	8,32	2,9	0,12
К 401.14-3	7	5,04	2,1	0,23

Таблица 3.3 – Катодный выход золота по току (%)

Электролит	Количество отзолоченных партий без корректировки электролита									
	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Стандартный фосфатный	89	88,5	88,5	88	88	87	87,5	86,5	86	85
Фосфатный с добавкой гидразина сернокислого 0,5 г/л	95	99,5	99,5	95	95	96	95,5	95,5	99,5	95

Улучшение работы ванны золочения сопровождается повышением рассеивающей способности электролита. Это подтверждается результатами измерения толщины золотого покрытия на донышке ИМС при помощи β – микрометра (рис. 3.11). Внутренняя сторона донышка корпуса ИМС является тем местом, где производится посадка кристалла на эвтектику. Вследствие особенностей конструкции корпуса, имеющегося зоны экранирования, на нем всегда осаждается золота меньше, чем на всех остальных деталях металлической арматуры. Для схемы 69 в текущем производстве при общей средней толщине золотого покрытия по корпусу 4 мкм на донышке $d_{cp} = 3,3$ мкм, а для схемы 69 м при общей средней толщине по корпусу 6 мкм – на донышке $d_{cp} = 3,9$ мкм (рис. 3.11). Но так как для посадки кристалла на эвтекти-

ку, обеспечения хорошего теплоотвода и надежной работы требуется определенная толщина ФЭП, то это вызывает перерасход золота. В предложенном процессе этот недостаток практически устраняется и на доньшке dcp соответственно возрастает до 3,9 и 4,9 мкм.

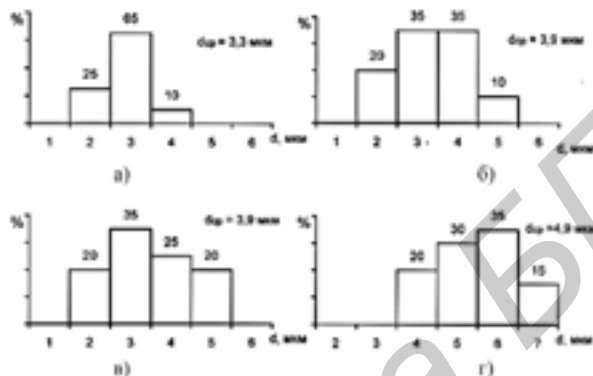
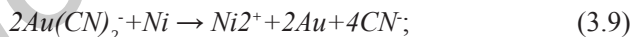


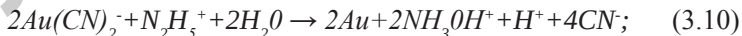
Рис. 3.11. Гистограммы распределения толщины золотого покрытия на корпусах ИМС: схема 69 (текущее а) и опытное б) производство); схема 69м (текущее в) и опытное г) производство).

Увеличение катодного выхода металла по току, рассеивающей способности электродов и равномерности осаждения золота на корпусах ИМС можно объяснить следующими причинами:

- контактным выделением отрицательной компоненты основы (Ni) металлического золота из раствора по реакции



- автокаталитическим реагированием гидразина с ионами золота на золотой основе в соответствии с уравнением



Возможно также аутокаталитическое реагирование вторичных продуктов взаимодействия гидразина и компонентов раствора с ионами дицианоаурата на подслое никеля.

Внедрение новой технологии в производство корпусов ИМС позволило полностью исключить брак изделий, связанный с низкой адгезионной прочностью золотого покрытия с никелем и его шелу-

шением (рис. 3.12). Разработанный процесс обладает определенной универсальностью, может быть использован в различных электрохимических процессах и структурах ФЭП, но в каждом конкретном случае необходимо подобрать состав раствора для активирования и согласовать его с основным электролитом для формирования ФЭП.

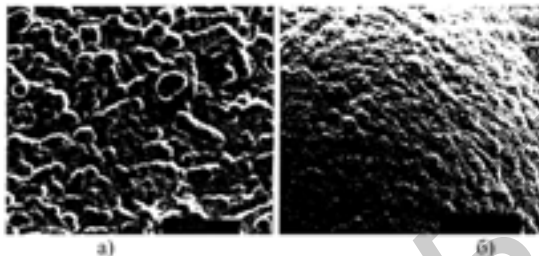


Рис. 3.12. СЭМ фотографии золотого покрытия до (а) и после (б) внедрения нового процесса на гальванической линии

3.6 Электролитно-плазменная обработка деталей в сравнении с другими методами обработки поверхности

Как показано в ранее, детали и изделия электронной техники в процессе их изготовления проходят ряд технологических операций, под действием которых происходят существенные изменения структуры и поверхностных свойств применяемых материалов: выход на поверхность фазовых элементов, укрупнение зерна, образование оксидных плёнок и их проникновение в глубину через межзёренные границы, повышение внутренних напряжений, образование высокоразвитой поверхности и др. Перед нанесением функциональных электрохимических покрытий все дефекты и загрязнения на их поверхности должны быть удалены для обеспечения высокой адгезионной прочности. Это достигается применением механической, химической, электрохимической, плазмохимической и ультразвуковой очистки, а также полирования и других видов отделочных работ. Одним из путей повышения точности, надёжности, жёсткости, износо- и коррозионной стойкости прецизионных сопряжений является выбор оптимального способа финишной обработки контактирующих поверхностей и подвижных сопряжений [134], который в каждом конкретном случае обеспечивал регламентированные параметры поверхности в сочетании с приемлемыми электро-физическими и трибологическими свойствами. Оценка качества обработки на основании традиционных измерений высотных параметров рельефа на ма-

кро- и микроуровне (отклонение формы, волнистость, шероховатость) оказывается малоэффективной для сверхгладких поверхностей из-за недостаточной чувствительности щуповых и оптических методов к отклонениям высоты, и, в особенности, шаговых размеров нанометрового масштабного диапазона. Опыт эксплуатации соединений и сопряжений в указанных областях техники показывает, что при формировании контактных поверхностей должны быть учтены наиболее тонкие молекулярные механизмы их взаимодействия, которые в свою очередь существенно зависят не только от высоты, но и от формы, ориентации и характера анизотропии неровностей [135]. Чем глаже поверхность взаимодействия, тем более тонкие особенности их топографии должны учитываться при выборе способов финишной обработки. Исследование топографии поверхностей в микро- и субмикромасштабном диапазоне с помощью АСМ может также дать важную информацию о процессах, происходящих при различных способах высокоэнергетического воздействия на поверхность твердого тела [136].

Для исследования состояния поверхности и выбора оптимального технологического процесса подготовки готовились тестовые образцы из стали и латуни, которые обрабатывались различными способами. Механическое полирование проводилось на шлифовальном станке войлочными и матерчатыми кругами, на которые наносились полирующие пасты. Химическое и электрохимическое полирование осуществлялось в стандартных растворах по основным схемам технологических процессов, приведенным в ГОСТе 9.305-84. Электролитно-плазменная обработка (ЭПО) выполнялась в водном растворе солей натрия и аммония, нагретом до температуры 80-90°C, при рабочем напряжении на ванне 275 В в течение 5 мин с последующей промывкой в проточной воде с температурой 60°C [134].

Анализируя данные, полученные с помощью СЭМ и АСМ, можно отметить, что на поверхностях образцов, прошедших этапы химического обезжиривания и травления, отчетливо видны следы проката, а границы зерен материалов не выявляются (рис. 3.13). Механическое полирование обеспечивает получение наименьших значений высотных параметров поверхности (табл. 3.4), но при этом на ней отчетливо наблюдаются следы прохождения абразивного инструмента. В то же время контактное сопротивление для этих образцов на порядок выше, чем для образцов, полученных другими способами обработки, что можно объяснить наличием на поверхности загрязнений в виде адсорбционных пленок, остатков абразива и полирующих паст, а также повышением внутрен-

них напряжений в поверхностном слое, вызванных механическим воздействием инструмента на микрослои полируемого материала [91, 137]. Тщательное обезжиривание и промывка образцов приводит к снижению контактного электрического сопротивления R_k на 50-60 %, вследствие удаления значительной части загрязнений.

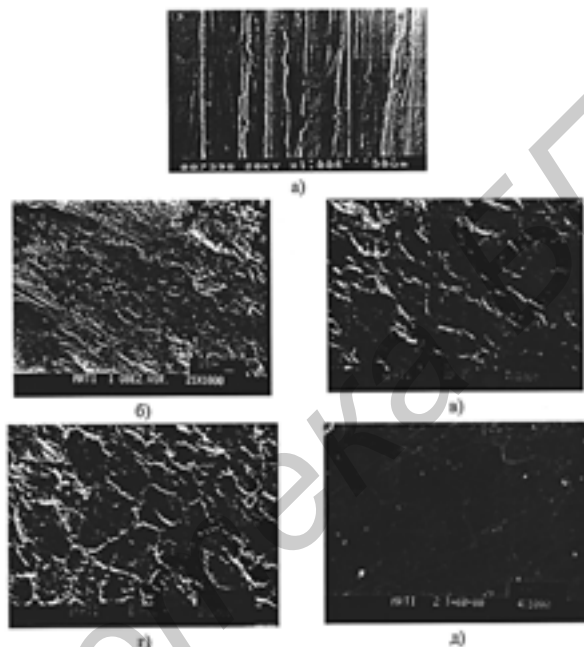


Рис. 3.13. СЭМ микрофотографии рельефа поверхности стали после различных способов обработки: а - механическое полирование; б - химическое обезжиривание; в - химическое полирование; г - электрохимическое полирование; д - ЭПО

При химическом полировании наблюдается некоторое сглаживание поверхности по сравнению с исходной. Данные профилометрии показывают, что значения R_a уменьшаются до 0,72-0,73 мкм, R_{max} и R_{min} соответственно до 3.30 и 2.72 мкм (табл. 3.4). На поверхности можно заметить границы отдельных зерен. В данном случае сглаживание происходит за счет преимущественного растворения зерен по их границам, так как на этих участках химическое действие растворов происходит наиболее активно. В целом, при химическом полировании поверхность значительно грубее, чем при механическом.

Таблица 3.4 – Эксплуатационные свойства поверхности при различных методах полирования

Вид обработки	R _a , мкм	H _{max} , мкм	H _{min} , мкм	Коэффициент трения, μ	Контактное сопротивление, R _k , Ом	Микротвердость, 108 Н/м ²
Исходная поверхность	0,94	4,100	3,820	0,53	3,90-4,50	13,5
Механическое полирование	0,08-0,09	1,428	0,781	0,35	2,40-2,50	11,1
Химическое полирование	0,72-0,73	3,300	2,720	0,39	0,15-0,22	11,8
Электрохимическое полирование	0,38-0,39	1,870	1,330	0,36	0,08-0,10	10,9
Электролитно-плазменная обработка	0,11-0,12	0,415	0,667	0,30	0,12-0,15	10,2

При электрохимическом полировании в связи с направленным химическим воздействием растворов и под влиянием электрического тока поверхность становится более гладкой. Удаление металла происходит не только по границам зерна, но и по самому кристаллу. Значения R_a , H_{min} и H_{max} уменьшаются по сравнению с химическим полированием примерно в два раза.

Наиболее гладкая поверхность формируется при электролитно-плазменной обработке металлических поверхностей. Данный способ обработки заключается в погружении полируемого изделия под высоким напряжением в электролит (рис. 3.14 а), под действием которого между отдельными участками поверхности и другим электродом, погруженным в электролит, возникает электрический разряд, т.е. плазмообразное состояние среды. Высокая температура в области разряда приводит к испарению металла на границе раздела между вершинами микровыступов и электролитом. Поверхность изделия покрывается парогазовой оболочкой и электрические разряды происходят уже между этой оболочкой и обрабатываемой поверхностью (рис. 3.14 б).

При ЭПО поверхность изделия стремится повторить поверхность второго электрода. Но так как вторым электродом служит граница раздела «пар-электролит», которая не имеет собственных структурных элементов и является предельно гладкой, то параметры шероховатости поверхности металла, стремятся к минимальным значениям [138]. Кроме того, ЭПО обладает рядом преимуществ по сравнению

с электрохимической. В частности, в качестве электролитов используются водные растворы экологически безопасных и недорогих веществ; полностью отсутствуют контактно-механические воздействия на деталь во время обработки; имеется возможность совмещения в одной операции процессов травления, обезжиривания, удаления загрязнений и полирования. Значения R_a , $H_{\min}$ и $H_{\max}$ при ЭПО в три раза меньше соответствующих параметров, достигаемых при электрохимическом полировании, и приближаются к значениям для механического полирования. Исследование влияния способа обработки на макрошероховатость поверхности показало, что лучшее качество отделки получено после механического полирования, для которого значение R_a в 1,5 раза для стали и примерно в 4 раза для латуни меньше этого параметра после ЭПО. Значение R_a латунных поверхностей после химического и электрохимического полирования выше, чем при ЭПО. Для стали величины шероховатости после химической и электрохимической обработки также превышают соответствующие значения после ЭПО.

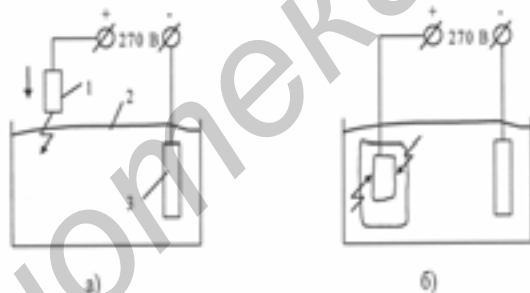


Рис. 3.14. Схема этапов ЭПО: а – до погружения обрабатываемой детали в электролит; б – основная фаза полирования: 1 – обрабатываемая деталь; 2 – электролит; 3 – электрод

При ЭПО наблюдается некоторое снижение микротвердости поверхности, что, по-видимому, можно объяснить отжигом металла в поверхностных слоях (объемная температура обрабатываемой детали достигала 150-200°C). Но снижение микротвердости происходит при всех методах обработки поверхности, т.к. на это затрачивается энергия (механическая, химическая, электрохимическая, плазмы) и на границе раздела «обрабатываемая поверхность – обрабатываемая среда» выделяется тепло. На рис. 3.13 г и д наблюдается выход на по-

верхность гладких блоков материала с геометрически правильными границами. Их возникновение, по-видимому, можно объяснить процессами рекристаллизации металла в поверхностных слоях.

Более детальное исследование топографии поверхностей было проведено методами АСМ, результаты которых представлены в таблице 3.5 и на рис. 3.15.

Таблица 3.5 – Влияние вида обработки на микрогеометрические параметры поверхности

Вид обработки	Среднеквадратичная высота микронеровностей, нм		Максимальная высота микронеровностей, нм		Средний угол наклона микропрофиля, град	
	Ст20	Л62	Ст20	Л62	Ст20	Л62
Исходная поверхность	25,0-30,0	157,9	180-290	33,8	5,0-6,0	24,7
Механическое полирование	2,5-3,2	3,26	26-35	4,47	0,4-0,5	1,8
Химическое полирование	9,0-10,0	58,7	45-100	11,35	2,0-3,0	6,9
Электрохимическое полирование	6,0-8,0	5,74	30-60	7,94	1,5-2,4	1,6
Электролитно-плазменная обработка	1,0-2,5	3,4	20-26	4,46	0,4-0,6	11,6

В целом, они подтверждают соотношения между $H_{\min}$ и $H_{\max}$ для поверхностей, полученных различными методами полирования на макроуровне методом щупового профилометрирования (табл. 3.4). Если критерием гладкости поверхности считать достижение минимальных отклонений высоты и максимальной пологости топографии, то можно отметить предпочтительность ЭПО по сравнению с другими способами обработки латуни и стали. Так, среднеквадратическая высота микронеровностей, максимальная высота и средний угол наклона рельефа при ЭПО более чем в 5 раз ниже соответствующих величин для химической обработки, в 3 раза ниже по сравнению с электрохимическим полированием и несколько лучше значений, полученных при механическом полировании. Последнее косвенно подтверждает, что при ЭПО может происходить образование тонких оксидных пленок под действием высоких температур. Анализ топографии поверхности, полученной при ЭПО в пределах малых участков (0,4x0,4 мкм)



Рис. 3.15. АСМ-изображения типичных участков рельефа поверхности после различных способов обработки: а – механическое полирование: $s = 5,5$ мкм; $\sigma = 3,2$ нм; б – химическое полирование: $s = 3,1$ мкм; $\sigma = 8,7$ нм; в – электрохимическое полирование: $s = 5,2$ мкм; $\sigma = 6,5$ нм; г – электролитно-плазменная обработка: $s = 9,9$ мкм; $\sigma = 2$ нм; д – стык блоков материала: $s = 7$ мкм, характерная высота валика 20 нм; а-г – представление пространственного изображения рельефа с компьютерным моделированием «освещения», «источник света» – слева; д – высотное представление рельефа: белый цвет – вершины, черный – впадины.

блоков материалов, показал ее предельно высокую гладкость ($R_a = 0,7$ нм). Из АСМ изображений видно, что границы зерен (кристаллов) при ЭПО, не представляют углублений типа «бороздок» как при других способах обработки, а наоборот, являются приподнятыми «валиками» с характерной высотой 20 нм (рис. 3.15 д). Данный факт можно объяснить, если предположить, что обработка (унос металла) при ЭПО происходит преимущественно по основному зерну, а границы за счет большей концентрации окислов и органических соединений обрабатываются с меньшей скоростью. Другим вариантом объяснения может быть известный механизм «вытеснения» примесей к границе кристаллитов при их росте в процессе рекристаллизации металла с последующим более медленным вытравливанием границ. Это создает удобные хранилища для смазочных жидкостей и предпосылки для высокой работоспособности поверхности при трении и износе [139]. Процесс ЭПО осуществляется с высокой скоростью, поскольку при высоких температурах органические адсорбционные пленки могут разлагаться даже в микроуглублениях. Поверхность не только сглаживается, но и очищается.

Для того чтобы установить причинную связь между способами отделки поверхности и изменением ее качественных характеристик был проведен рентгеновский микроанализ обработанных образцов (рис. 3.16) непосредственно после полирования и после травления исследуемых поверхностей в пламени аргона до установления стабильного элементного состава. Более низкие значения контактного сопротивления после ЭПО (табл. 3.4) можно объяснить, в первую очередь, тем, что на поверхности остается меньше органических включений (O , C , S , H , N , CL), отрицательно влияющих на проводимость. Наибольшая концентрация различных примесей наблюдается после химической и электрохимической обработки, т.к. органические и неорганические загрязнения из электролитов скапливаются в микроуглублениях и не удаляются при последующей промывке. Полирование происходит преимущественно по границам зерен и примеси внедряются в межзеренные промежутки. ЭПО оставляет значительно меньшее количество примесей на поверхности и они не распространяются по глубине. Это характерно для латунных поверхностей, но особенно заметно на стали, где после ЭПО уже на глубине 0,05 мкм концентрация CL , O и C минимальна, в то время как для химического полирования стабилизация наблюдается на глубине более 0,3 мкм, а для электрохимического полирования это значение еще выше.

Проведенный микроанализ поверхностей подтвердил, что снижение количества загрязнений при ЭПО происходит вследствие того, что процесс сопровождается локальным нагревом детали до температуры, при которой разлагаются органические соединения, а продукты разложения в электролитной плазме удаляются потоками электролита и снимаемого металла. Обработка ведется преимущественно по зерну и на поверхности не образуются межкристаллитные «карманы» для сбора загрязнений [140].

Нагрев деталей способствует также определенной реструктуризации металла, снижению внутренних напряжений, микротвердости и, как следствие, снижению контактного сопротивления. Рентгеноструктурный анализ исследуемых материалов позволил измерить уровень микро (σ) и макро (p) напряжений, значения постоянной решетки (a), размер блоков мозаики (L) (табл. 3.6) после обработки. Из приведенных данных видно, что величина макронапряжений для поверхностей после ЭПО постоянным током ниже, чем при других способах полирования, значения постоянной решетки также ниже, чем при химическом и механическом полировании, что способствует улучшению проводимости поверхностей после ЭПО [141].

Таблица 3.6 – Влияние способа обработки на параметры кристаллической решетки латунных поверхностей

Вид обработки	$\sigma, \cdot 10^9 \text{Н/м}^2$	$L, \text{\AA}$	$p, \cdot 10^9 \text{Н/м}^2$	$a, \text{\AA}$	$\Delta a/a, \cdot 10^{-8}$
Исходная поверхность	0,1025	-	-0,19355	3,69633	1,079
Механическая	0,1815	184	-0,21632	3,70611	1,911
Химическая	0,4351		-0,38139	3,69856	4,58
Электрохимическая	0,3303	549	0,21632	3,68945	3,477
ЭПО	0,2606	296	-0,14232	3,69583	2,743

Была также осуществлена оценка эксплуатационных параметров (коэффициента трения, микротвердости, коэффициента яркости и электрического контактного сопротивления) латунных поверхностей (табл. 3.7). Из приведенных данных видно, что значения коэффициента трения после ЭПО для стали и для латуни ниже, чем при других способах обработки. Заслуживает внимания и тот факт, что после химической и электрохимической обработки латуни величина коэффициента трения выше, чем у исходной поверхности из-за наличия поверхностных загрязнений и адсорбционных пленок.

Анализируя данные, полученные при измерении контактного сопротивления (R_k), установили, что для латуни при ЭПО величина контактного сопротивления составляет 3,1 мОм, что несколько ниже,

чем после химической обработки и в два раза меньше значений, полученных после механического и электрохимического полирования. По сравнению с исходной поверхностью, которая была предварительно протравлена в стандартном травителе, значение контактного сопротивления уменьшилось втрое. Для стали значения R_K немного выше после ЭПО, чем после электрохимического полирования, но ниже, чем после химической обработки и механического полирования (табл. 3.7). Несколько лучшая электропроводность контакта наблюдалась при электрохимической обработке.

Таблица 3.7 – Эксплуатационные свойства поверхностей при различных методах обработки

Вид обработки	R_{a^*} мкм	Коэф- фициент трения	Коэффициент яркости		R_k Ом	Микротвёрдость, Нм, 10^7Н/м^2	
			Ст20	Л62		Ст20	Л62
Без обработки	1,011	0,174	11,7	23,0	0,009	167,0	202,5
Механическая	0,077	0,196	0,8	1,6	0,007	137,0	189,8
Химическая	0,608	0,191	17,3	5,6	0,004	146,0	189,8
Электрохимическая	0,950	0,175	17,1	0,8	0,007	134,0	195,9
ЭПО	0,363	0,161	1,5	2,07	0,003	124,0	189,8

Изучение микротвердости подтвердило, что все исследуемые способы полирования приводят к уменьшению ее величины по сравнению с исходной поверхностью. Для стали при ЭПО это уменьшение особенно заметно, величина микротвердости уменьшается примерно на 25 % и составляет $124 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$. Меньше всего влияние на величину микротвердости стали оказывает химическое полирование. При обработке латуни уменьшение микротвердости имеет место, но незначительное. Так, для химической, механической и электролитно-плазменной обработки получены одинаковые величины микротвердости равные $189,8 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$ и уменьшение составляет 7 % от исходной поверхности, а для электрохимического полирования – около 1 %.

Яркостные характеристики исследуемых поверхностей особенно важны для изделий, которым необходимо придать декоративный блеск. Исследования показали, что наименьшие значения коэффициента яркости были получены после механической обработки для стали и электрохимической для латуни. Химическая и электрохимическая обработка стальных поверхностей приводит к потемнению поверхности и их коэффициент яркости выше, чем у исходной поверхности. Электролитно-плазменная обработка придает хороший внешний вид

и, учитывая другие эксплуатационные характеристики, можно говорить о предпочтительности данного способа перед другими для конкретных технических целей. Однако выбор способа обработки перед нанесением ФЭП будет определяться не только его возможностями, но и исходным состоянием поверхности, а также требованиями, предъявляемыми к готовому изделию. Полученные результаты могут служить научной основой для обоснованного назначения способа подготовки поверхности перед металлизацией.

Сравнительное компьютерное моделирование контакта для наиболее близких по совершенству поверхностей, полученных с помощью механической и ЭПО показало, что по мере контактного сближения поверхностей для ЭПО происходит более быстрый рост фактической площади контакта (ФПК) (рис. 3.17). Значения ФПК для ЭПО могут в несколько раз превышать значения ФПК для механической обработки. Поскольку после ЭПО обеспечивается более высокая площадь контактирования поверхностей, происходит перераспределение контактного давления с уменьшением его среднего значения, и, следовательно, можно предположить более высокую износостойкость деталей прошедших электролитно-плазменную обработку.

Экспериментальные исследования подтвердили этот вывод. Было установлено, что износостойкость, выраженная в относительных единицах, составляет для образцов без полировки – 0,4; для образцов, подвергнутых химической полировке – 0,9; механической полировке – 1,0; ЭПО – 1,22.

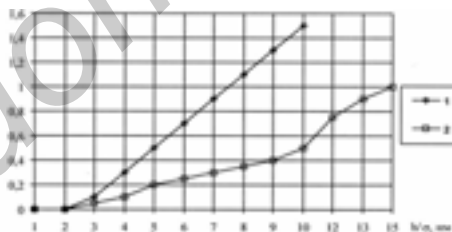


Рис. 3.17. Зависимость относительной фактической площади контакта стальных образцов от относительного уровня деформации: 1 – ЭПО; 2 – механическое полирование

Трибологические характеристики поверхностей деталей после подготовительных операций (высота микронеровностей, средний угол наклона микропрофиля, фактическая площадь контакта), а также состав и количество загрязнений, остающихся на них перед гальва-

ническим осаждением покрытий определяют физико-механические свойства наносимых в дальнейшем тонких плёнок. Результаты исследований показали [139], что никелевые покрытия, осаждённые из стандартного электролита [142] на латунную подложку после механического и химического полирования имели примерно одинаковую величину износа за цикл трения, равную $\approx$. На деталях, покрытых Ni после ЭПО, была получена наименьшая величина износа за один цикл, равная $6,52^*$. Дорожки трения на Ni с предварительной ЭПО и механической полировкой основы, имели одинаковую ширину по всей длине трека, края которого были чётко выделены. После других способов подготовки поверхности дорожки трения Ni имели прерывистый характер и неравномерность по ширине, что косвенно подтверждает тот факт, что ЭПО и механическое полирование обеспечивают лучшую гладкость поверхности основания и нанесённого на него электрохимического покрытия. По причинам, описанным выше, ЭПО также способствовала увеличению адгезионной прочности Ni покрытия со стальным (08–10 КП) основанием [143]. При оптимальных режимах подготовки поверхности ($U=250\text{В}$, $T=90^{\circ}\text{C}$, $t=3$ мин) величина прочности сцепления, определенная по методу точечного отрыва составила $310 \cdot 106 \text{ Н/м}^2$, при химической и электрохимической подготовке поверхности перед никелированием эта величина не превышала $220 \cdot 106 \text{ Н/м}^2$.

3.7 Ультразвуковая очистка

Анализ причин отказов изделий электроники показывает, что их четвертая часть приходится на долю плохого качества очистки поверхностей [144]. Моющими веществами в электронике всегда были органические растворители. Ручная очистка приводила к значительному количеству брака, травматизму, выбросам паров растворителей в атмосферу и загрязнению окружающей среды. Хлорированные углеводороды токсичны, обладают канцерогенным и мутагенным воздействием, образуют смог и требуют утилизации отходов методом захоронения. Общеизвестен основной недостаток спиртов: их пожаро- и взрывоопасность. Хладоны разрушают озоновый слой и усиливают парниковый эффект. Поэтому актуальна проблема создания новых безопасных моющих композиций, технологических процессов и оборудования для очистки изделий. Предпочтение отдаётся моющим композициям на основе экологически

безопасных органических растворителей и водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ), способных очищать микрорельефные поверхности от загрязнений.

Альтернативой органическим растворителям и хладагентам является ультразвуковая (УЗ) очистка в водных растворах ПАВ. Воздействие УЗ полей на жидкие среды вызывает в них процессы кавитации, а также макро- и микропотоки в объеме жидкости, прилегающей к излучаемой поверхности ванны. Захлопывание кавитационных газовых полостей сопровождается образованием ударных микроволн, давления в которых могут достигать $(1-5) \cdot 10^8$ Па. Такие микроудары разрушают не только оксидные пленки и загрязнения на обрабатываемой поверхности изделий, но и в определенной степени изменяют морфологию поверхности [145]. Возникающие микро- и макропотоки способствуют удалению загрязнений и ускорению процесса очистки микрорельефной поверхности. Обусловленные кавитацией динамические и тепловые эффекты, возникновение микро- и макропотоков определяют интенсификацию процесса удаления загрязнений со сложно профилированных поверхностей изделий под действием УЗ поля. Использование рабочих частот в диапазоне 80-120 кГц обеспечивает неразрушающую очистку и удаление загрязнений размером до 1 мкм с микрорельефных поверхностей [146].

Среди процессов, протекающих под действием ультразвука в жидких средах, очистка изделий от различных загрязнений получила наибольшее применение в промышленности. Основными преимуществами УЗО перед другими известными методами удаления загрязнений являются: исключение пожароопасных, токсичных растворителей, высокая производительность, сочетающаяся с хорошим качеством очистки изделий от поверхностных пленок в производстве электровакуумной и полупроводниковой техники, высококачественной трансформаторной стали, изделий с различными видами покрытий. Воздействие мощного ультразвука на жидкие среды вызывает в них ряд широко известных эффектов: акустическую кавитацию, связанную с пульсациями и захлопыванием кавитационных пузырьков; ультразвуковой капиллярный эффект; сонолюминесценцию; вихревые эффекты в виде микро- и макропотоков; ускорение процессов диффузии [147, 148] и др. При интенсивностях ультразвука более 105 Вт/м^2 кинетическая энергия захлопывающихся пузырьков, сконцентрированная в ничтожно малом объеме, трансформируется частично в силовой импульс и, частично, в тепловую энергию. В жидких средах при воздей-

ствии УЗ колебаний возникают также электрокинетические явления, обусловленные направленным движением заряженных частиц, которые оказывают влияние на процессы диффузии.

В жидких средах, обладающих только упругостью объема, имеет место распространение в основном продольных ультразвуковых волн, в которых частицы среды смещаются по направлению распространения волны. Для плоской продольной волны волновое уравнение имеет вид [148]:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \quad (3.11)$$

где y – смещение частицы, c – скорость распространения волны, x – координата.

Решение уравнения (3.11) для бегущей волны имеет вид уравнения:

$$y = A \cos(\omega t \pm \frac{2\pi f}{c} x) = A \cos(\omega t \pm \frac{2\pi}{\lambda} x) = A \cos(\omega t \pm kx) \quad (3.12)$$

где A – амплитуда, f – частота колебаний, λ – длина волны, k – волновое число.

Акустическое поле характеризуется переменным звуковым давлением в каждой точке и интенсивностью распространяющейся волны. Периодические сжатия и расширения каждого слоя жидкой среды, в которой распространяется упругая волна, можно рассматривать как результат действия переменного давления, амплитуда которого равна:

$$P = \rho c A \omega = \rho c V_m, \quad (3.13)$$

где ρ – плотность среды, V_m – амплитуда колебательной скорости частиц.

При интенсивности ультразвука $(8-10) \cdot 10^3$ Вт/м² в жидкой среде появляются маленькие пузырьки – зародыши кавитации, которые пульсируют с частотой УЗ колебаний, расширяются и затем захлопываются, создавая ударные волны, давления в которых могут достигать значительных величин. Появление акустической кавитации связано с наличием в жидкой среде зародышей – микроскопических газовых пузырьков. Зародыши кавитации могут образовываться на твердых несмачиваемых жидкостью частицах, имеющих трещины, заполненные нерастворимым газом. При несмачивании жидкость в трещине образует относительно газа выпуклый мениск с радиусом

$$P_r = P_0 + \frac{2\sigma}{R_0}, \quad (3.14)$$

где P_r – давление газа в пузырьке, P_0 – внешнее давление.

Значения краевого угла смачивания для случая роста зародыша на дисперсных твердых частицах радиусом 10^{-6} - 10^{-7} м составляют 100-175°. Твердая частица с дефектом в виде конической или сфероподобной впадины является центром образования зародышей кавитации. Поэтому введение в жидкую среду твердых микроразмерных частиц существенно увеличивает количество зародышей кавитации.

Амплитуда УЗ давления, необходимая для расширения зародыша радиуса R_0 до резонансного радиуса R_p определяется из выражения [147]:

$$P_A^{(0)} = P_0 - P_r + \frac{4\sigma}{\sqrt[3]{3R_0}} \left[1 + (P_0 - P_r) \frac{R_0}{2\sigma} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (3.15)$$

Резонансный радиус кавитационной полости равен:

$$R_p = \frac{4\sigma}{3(P_A - P_0 + P_r)}, \quad (3.16)$$

где σ – величина поверхностного натяжения.

Резонансная частота полости f_p зависит как от поверхностного натяжения жидкости, так и от ее плотности:

$$f_p = \frac{1}{2\pi R_p} \sqrt{\frac{3\gamma}{\rho} \left(P_0 + \frac{2\sigma}{R_p} \right)} \quad (3.17)$$

Для жидкостей интервал R_p составляет $4 \cdot 10^{-6}$ - $6 \cdot 10^{-5}$ м, после чего начинается взрывоопасный рост пузырьков газа. Зародыши кавитации, попадающие в область отрицательного давления, теряют устойчивость, растут на полупериоде растяжения и быстро захлопываются на полупериоде сжатия. Пузырьки с большими радиусами увеличиваются за счет диффузии газа и пульсируют в УЗ поле.

Известны три возможных механизма разрушения поверхностных пленок пульсирующими кавитационными пузырьками: отслоение, струйная очистка, эмульгирование. Характер этих процессов во многом зависит от критических размеров кавитационных пузырьков. Отслоение пленок пульсирующими пузырьками подробно изучено с помощью высокоскоростной киносъемки. Полученные кинофрагменты позволили установить следующий механизм разрушения пле-

нок: пульсирующий пузырек «прилипает» к поверхности пластинки и к внутренней поверхности отслоившейся пленки (рис. 3.18). При интенсивных колебаниях пузырька на пленку начинают действовать силы, отрывающие ее от поверхности пластинки. Если силы сцепления пленки с поверхностью превосходят прочность самой пленки, то свободный кусочек ее отрывается и уносится микропотоками вблизи межфазной границы раздела сред. Если же прочность пленки превосходит силы сцепления, то пленка отслаивается с поверхности.



Рис. 3.18. Схема отслоения пленки кавитационным пузырьком: а – «прилипает» пузырька к пленке; б – разрыв пленки

УЗ технологические системы для процессов удаления загрязнений включают различные по конструкции ванны, которые используются для очистки как в непроточных средах на основе водных растворов ПАВ, так и в проточной воде, а также в органических растворителях. Ванны для очистки в непроточных и проточных моющих средах отличаются друг от друга тем, что последние оснащены переливным карманом или воронкой (рис. 3.19). Для повышения эффективности обмена моющей среды в рабочем объеме ванны подачу свежих порций раствора необходимо осуществлять противотоком сверху и снизу ванны через ряд отверстий небольшого диаметра (3-6 мм). Верхний ряд отверстий должен быть затоплен на глубину 8-15 мм. Такая конструкция ванны для очистки в проточной моющей среде обладает большей равномерностью распределения кавитационного давления, поскольку поток моющей среды имеет ламинарный характер.

В верхней части ванны для очистки в органических растворителях происходит конденсация паров растворителя, поэтому уровень растворителя должен составлять $1/3$ полной высоты ванны, а ширина и длина ванны должны относиться к высоте как $1/3$ и $1/2$. Такой выбор соотношений обеспечивает минимальные потери растворителя при испарении. Емкость ванн выбирается в зависимости от габаритных размеров деталей, а при групповой очистке - от заданной производительности установки и необходимого времени очистки в каждой ванне. Основное требование, которое необходимо выполнять для обеспечения равномерного воздействия УЗ колебаний на объект очистки

- кратность линейных размеров ванны в поперечном сечении половине длины волны УЗ колебаний, распространяющихся в моющей среде, а оптимальная высота уровня моющей среды кратна длине волны.

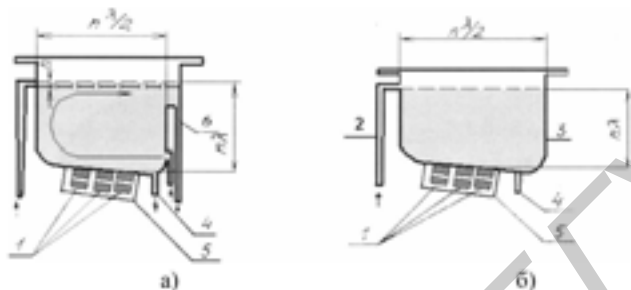


Рис. 3.19. УЗ ванны для проточной (а) и непроточной среды (б):
1 – УЗ преобразователи; 2 – переливной патрубкок; 3 – корпус;
4 – сливной патрубкок; 5 – экран; 6 – переливной карман

Количество установленных преобразователей определяется ёмкостью ванны и плотностью энергии УЗ колебаний, необходимых для удаления загрязнений с поверхности изделий. В УЗ ваннах преобразователи устанавливаются на днище, однако в зависимости от конфигурации очищаемых деталей они могут быть установлены на любой из стенок ванны или на нескольких стенках одновременно. В ваннах ёмкостью более 50 л преобразователи устанавливают на отдельных съёмных панелях или используют герметичные погружные акустические системы в виде плоской герметичной коробки, на одной из стенок которой с внутренней стороны закреплены УЗ преобразователи. УЗ ванны фирмы Elmasonic имеют объем от 0,8 до 90 литров, подогрев жидкости от 30 до 80°C с шагом 5°C, мощность излучателей от 0,9 до 2,8 кВт (рис.3.20). В ваннах применена защита от перегрузки (например, при падении уровня моющей жидкости) и перепадов напряжения в электрической сети. Ванны работают по экологически чистой технологии на частоте УЗ 37 кГц с аналоговым или микропроцессорным управлением. Режим частотной модуляции гарантирует оптимальное распределение звукового поля в ванне.

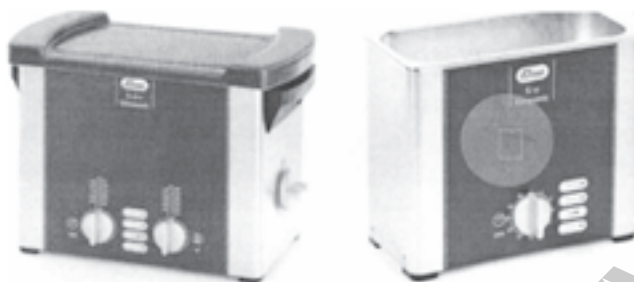


Рис. 3.20. УЗ ванны очистки фирмы Elmasonic

При синфазном возбуждении преобразователи соединяются параллельно и располагаются рядами на стенках ванны. Расстояние между центрами соседних преобразователей должно быть кратно целому числу волн УЗ колебаний, распространяющихся в моющей среде. Это условие обеспечивает синфазность колебаний преобразователей в плоскости излучения при синфазном их возбуждении. Для обеспечения равномерного воздействия УЗ колебаний на очищаемые детали, соседние ряды преобразователей могут быть смещены на $\lambda/2$.

При трёхфазном питании акустической системы преобразователи на электрической стороне соединяются в три параллельные группы, каждая из которых возбуждается от соответствующего канала трёхканального УЗ генератора [149]. Оптимальным является расположение преобразователей, когда расстояние между их центрами кратно $\lambda/\sqrt{3}$, а между центрами преобразователей в группе кратно длине волны λ , что отвечает требованию синфазного питания преобразователей (рис. 3.21).

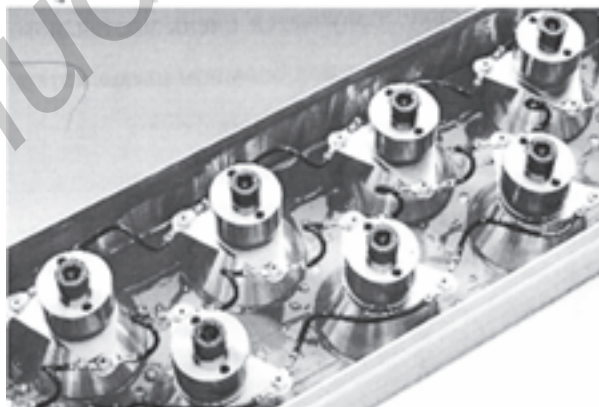


Рис. 3.21. Расположение УЗ преобразователей на вибропанели

Наиболее ответственным моментом при проектировании УЗ ванн является выбор способа крепления УЗ преобразователей к ванне, так как это определяет долговечность ванны и эффективность её работы. УЗ преобразователи могут быть закреплены на стенках ванны с помощью эпоксидного компаунда, болтовым соединением, сваркой, а также комбинированным способом. Наиболее технологичен комбинированный способ крепления, который не создаёт зон скопления загрязнений и обеспечивает наиболее полную передачу УЗ колебаний в моющую среду. Поскольку в этом случае стягивающая шпилька приварена к стенке ванны, клеевой шов механически разгружен.

Основными материалами для изготовления УЗ ванн являются высоколегированные хромоникелевые нержавеющие стали 12Х18Н10Т и Х18Н9Т и титановые сплавы ВТ-3, ВТ-41, которые обладают высокой химической кавитационной стойкостью, а также хорошей пластичностью при холодной деформации и удовлетворительной свариваемостью, что облегчает изготовление ванн, имеющих форму любой степени сложности.

В зависимости от конструкции преобразователя и способа его крепления к стенкам ванны излучающие пассивные накладки изготавливаются из алюминиевых сплавов Д16Т, обладающих высокой прочностью и механической добротностью, а также из титановых сплавов ВТ-4 или ВТ-5. При закреплении сваркой излучающей накладки преобразователя её необходимо изготавливать из того же материала, что и ванну. Отражающие пассивные накладки необходимо изготавливать из стали 45. Особо высокие требования предъявляются к прочностным характеристикам материала стягивающего болта или шпильки. Для повышения надёжности преобразователя необходимо, чтобы пьезокерамические элементы и сопрягаемые поверхности колебались только в области сжатия, поскольку прочность на разрыв пьезокерамических материалов на порядок меньше прочности на сжатие. Так, для пьезокерамики марки ЦТС-24 допустимы напряжения сжатия до 80 МПа. Обеспечить такие условия можно за счёт создания значительных предварительных механических напряжений. Поэтому для изготовления стягивающих болтов и шпилек наиболее подходят стали 65Г и 40Х, отличающиеся высокими модулями упругости, а также весьма малыми значениями относительного удлинения (10 %). Прочностные характеристики стягивающих болтов и шпилек улучшает термообработка (закалка и средний отпуск). На пьезоэлементы подается значительное переменное напряжение УЗ частот, поэтому они

должны быть изолированы от стягивающих болтов и шпилек с помощью втулок, изготовленных из фторопласта, обладающего высокой термостойкостью. Контактные лепестки изготавливают из листовой мягкой меди М-1 толщиной 0,3–0,5 мм с гальваническим серебрением для обеспечения надёжного поверхностного контакта.

Для автоматизированных линий УЗ очистки разработан ряд унифицированных ванн и погружных акустических систем, в состав которого входят: УЗ ванны ёмкостью от 5 до 35 л, вибропанели и погружные преобразователи, оснащённые четырьмя, восьмью и двенадцатью пакетными пьезоэлектрическими преобразователями (ППП). Вибропанели и погружные акустические системы имеют те же размеры излучающей поверхности, что и ванны с соответствующим количеством PPP. Высота погружной акустической системы определяется резонансной длиной PPP и на частоте 44 кГц равна 50 мм. Применение погружных акустических систем позволяет переоборудовать существующие установки очистки со значительным повышением их эффективности работы. Такое расположение преобразователей позволяет получить наиболее равномерное распределение кавитационного поля по объёму ванны. Все углы и рёбра ванн скруглены, а внутренняя поверхность отполирована. Дно ванн имеет двойной наклон в сторону сливного патрубка. Величина угла на частоте 44 кГц не должна превышать 7°, что устраняет зоны скопления загрязнений в рабочем объёме ванны. УЗ унифицированные ванны оснащены звукоизолирующим кожухом, что позволило обеспечить допустимые по ГОСТ 12.1.001-75 и ГОСТ 12.0.003-76 уровни звукового давления на рабочем месте. Кожух изготовлен из алюминиевого сплава Д16 и оклеен изнутри пористой резиной.

В промышленности сегодня востребованы линии очистки: не энергоёмкие; мобильные; быстро перенастраиваемые; многофункциональные; надёжные в работе, с автоматизированной системой управления, выполненной на современной элементной базе. Этим требованиям отвечает автоматизированный технологический комплекс УЗ очистки АКП-1 с использованием органического растворителя и водных моющих растворов для удаления загрязнений (табл. 3.8).

Таблица 3.8– Технические характеристики комплекса АКП-1

Наименование показателя		Величина показателя
1	Диаметр очищаемых деталей, мм	5–90
2	Суммарная мощность, кВт, не более в том числе мощность электронагревательных элементов	20 14
3	Время нахождения кассеты с деталями в ванне, с	90–240
4	Диапазон регулирования температуры, °С: – в моющих ваннах, ванне сушки – в ваннах с дистиллированной водой	(8–30)±3 (20–50)±3
5	Мощность ультразвукового генератора, кВт, не менее	0,2
6	Количество генераторов, шт	7
7	Частота ультразвуковых колебаний генератора, кГц	44±4
8	Частота возвратно-поступательного перемещения кассет, двойных ходов/мин, не более	27±3
9	Амплитуда перемещения кассет, мм	до 50
10	Механизм быстрого опускания и медленного подъема кассет: – величина перемещения, мм, не менее – скорость опускания, мм/с – скорость подъема, мм/с	100±3 10–16 1,0±0,1
11	Габаритные размеры ванны, мм, не менее:	250 x300x250
12	Габаритные размеры комплекса, мм, не более:	6740x2200x2400
13	Масса комплекса, кг, не более	1500

Комплекс АКП-1 (рис. 3.22) состоит из: модулей очистки 1-6, модуля сушки 7, стола загрузки 8, стола выгрузки 9, трубопроводов подачи проточной воды 10; автооператоров 11,12, направляющей для автооператоров 13, двух захватов 14, двух приводов качания держателей кассет, стойки управления 15, электрошкафа 16, а также системы УЗ очистки.

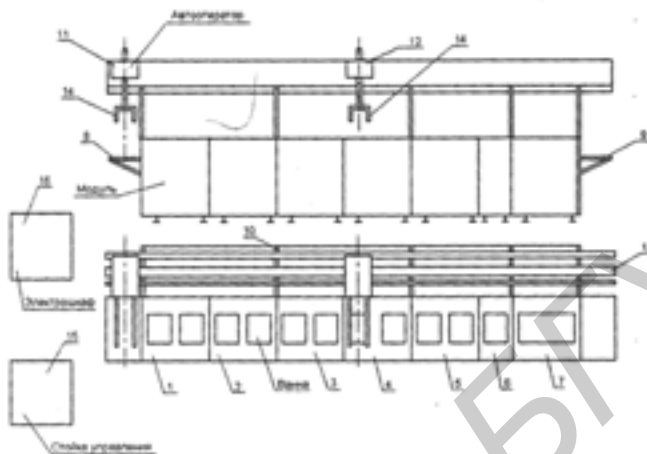


Рис. 3.22. Автоматизированный комплекс промывки АКП-1

Модули очистки 1и 2 предназначены для моющих растворов; модуль 3 для проточной воды и моющего раствора; модуль 4 для проточной воды; модуль 5 для проточной дистиллированной воды; модуль 6 для обезвоживающего раствора. Модули очистки представляют собой сварную конструкцию, состоящую из двух ванн, в которых установлены датчики температуры, датчики уровня жидкости, электронагреватели, пьезоэлектрические преобразователи для УЗ очистки, датчики наличия кассет, отсосы для удаления паров моющих растворов. Заполнение ванн моющими растворами осуществляется вручную, слив – с помощью ручного вентиля. Модули имеют плотно прилегающие крышки для ванн, а между ними – защитные козырьки, которые не позволяют попасть стекающей с держателей жидкости в зазоры между модулями. Вода в ванну поступает через фильтр и душевой термостатический кран, расположенный в задней части модуля, которым устанавливается необходимая температура воды. Подача воды в ванну осуществляется противотоком через два распределительных кармана с десятью отверстиями каждый. Один привод качания держателя кассет обеспечивает качание в первых трех модулях, второй – в четвертом и пятом. Модуль сушки состоит из привода вентилятора, воздуховодов, электронагревателей, датчика температуры. Подача горячего воздуха осуществляется через воздуховоды сверху вниз. Температура в ваннах поддерживается на заданном уровне с помощью системы управления.

Автооператоры обеспечивают вертикальное и горизонтальное перемещение держателей кассет. Позиционирование перемещений осуществляется с помощью фотоэлектрических датчиков, встроенных в исполнительные серводвигатели автооператоров. Предельно допустимые перемещения дополнительно контролируются датчиками положения. Столы загрузки и выгрузки также имеют датчики наличия держателей кассет. Внешний вид комплекса АКП-1 приведен на рисунке 3.23.

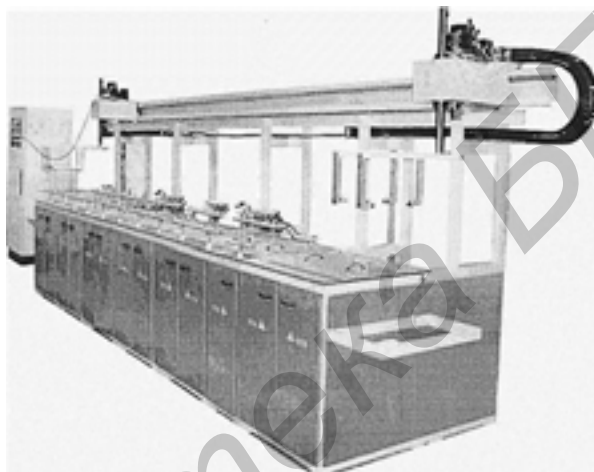


Рис. 3.23. Внешний вид комплекса АКП-1

Одним из главных узлов промывочного комплекса является УЗ ванна, в которую входят УЗ генератор, подключенный к пьезоэлектрическим преобразователям (ПП), приклеенным ко дну ванны с наружной стороны. Электрическая схема УЗГ построена на принципе самовозбуждения с контуром, включающим в качестве нагрузки – ПП. Согласование УЗ генератора с ванной производится путем регулирования его частоты до достижения резонанса ПП. УЗГ с ваннами согласовываются индивидуально, в результате чего появляется устойчивая интерференционная картина на поверхности жидкости в ванне. При этом УЗ генератор работает в оптимальном режиме, УЗ колебания в ванне устойчивы и обеспечивается максимальная эффективность очистки.

Электрооборудование комплекса промывки, кроме уже перечисленных элементов, размещено в электрошкафу и стойке управления. В стойке управления расположены: промышленный контроллер, пульт

оператора с промышленным терминалом, панель с сервоприводами для автооператоров, панель управления с элементами автоматики и панель разъемов для связи с модулями промывки и электрошкафом. В электрошкафу расположены УЗ генераторы, панель с элементами автоматики и разъемы для связи с ваннами.

Система управления выполнена на основе программируемого контроллера типа SYSMAC CJ1W (OMRON, Япония) и обеспечивает работу комплекса в следующих режимах: ручном, обнуления координат перемещения автооператоров и автоматическом.

3.8 Применение барьерных слоев повышения надежности изделий электронной техники

Как показано ранее (см. 1.6) качество готовых изделий электронной техники зависит от многочисленных технологических факторов финишной обработки материалов: качественной подготовки поверхностей деталей, нанесение функциональных электрохимических покрытий с заданными свойствами, а также формирование промежуточных барьерных слоев, которые улучшают технологические и эксплуатационные характеристики выпускаемой продукции.

3.8.1 Комбинированное многослойное покрытие для изготовления корпусов ИМС

Применение многослойного покрытия, состоящего из никельсодержащего подслоя и коррозионно-стойкого слоя из сплава $Sn-Ni$, обеспечивает при изготовлении корпусов ИМС не только экономию остродефицитного золота, но и высокое качество ФЭП по таким параметрам, как свариваемость и паяемость [150]. В качестве подслоя применяют Ni и сплав $Ni-In$ с содержанием индия 1,5%, которые наносят, чередуя циклы электролиза на постоянном токе с циклами электролиза на импульсном и реверсивном токах при соотношении длительностей $t_{нт} : t_{ит} : t_{рт} = 0,5 : 0,5 : 0,5 - 5 : 5 : 5$ мин. Процесс проводят в сернокислом или сульфатном электролите при средней плотности тока 2 А/дм^2 , температуре 500°C и $pH - 3$. Электролитический сплав $Sn-Ni$ с содержанием никеля 0,5-15% осаждали из фторидно-хлоридного электролита следующего состава (г/л):

никель хлористый	$NiCl_3$	—	300
олово двуххлористое	$SnCl_3$	—	50

калий фтористый	KF	—	50
аммоний фтористый	NH_4F	—	35
препарат ОС–20	—	—	5

при температуре 500С, $pH = 4$ и плотности тока, линейно изменяющийся от 2 до 0,5 А/дм².

Подслой из Ni ($Ni-In$) формируют на всех металлических участках корпуса и он обеспечивает качественное соединение кристалла с выводами корпуса при помощи ультразвуковой разварки алюминиевой проволоки. Второй слой сплава олово-никель осаждают локально только на наружных металлических участках корпуса ИМС, т.е. на ободке и выводах с выводной рамкой. Этот слой обеспечивает герметизацию корпуса посредством пайки крышки, покрытой этим же сплавом $Sn-Ni$, к ободку через припойную прокладку ПОС–61. Сплав олово-никель с низким (до 15%) содержанием никеля обеспечивает структурную стабильность олова (предотвращает образование оловянной «чумы») и сохранение паяемости в течение длительного времени межоперационного хранения (не более 12 месяцев). Наличие на наружных поверхностях двойного покрытия из Ni толщиной 4-12 мкм и $Sn-Ni$ толщиной 3–9 микрон обеспечивает высокую коррозионную стойкость корпуса.

Так как первый слой обеспечивает качество сварных соединений, то он не должен содержать различных примесей, а его поверхность должна быть выровнена и иметь низкое значение кристаллической шероховатости. В предлагаемом способе осаждение никеля ($Ni-In$) проводят чередующимися циклами постоянного, импульсного и реверсного токов, каждый из которых имеет оптимальную длительность от 0,5 до 5 мин. В результате этого покрытие состоит из отдельных монослоев и образовавшиеся в каждом слое поры взаимно перекрываются, что повышает его коррозионную стойкость. Чем больше таких слоев, тем более выровненной становится поверхность покрытия. При этом постоянный ток обеспечивает равномерное осаждение металла на всех участках корпуса ИМС; реверсный ток снижает внутренние напряжения и способствует сглаживанию поверхности, а импульсный ток измельчает структуру, уменьшает количество осаждаемых в осадке примесей, снижает внутренние напряжения и пористость, повышает плотность и структурное совершенство. Однако уменьшение длительности каждого цикла меньше 0,5 минуты не позволяет сформировать законченный монослой покрытия, а увеличение длительности свыше 5 минут приводит к резкому уменьшению количества монослоев выравнивающих поверхность (табл. 3.9, 3.10).

Таблица 3.9 – Прочность УЗС при различных видах и процессах покрытия

Виды покрытия	Процесс покрытия					
	ПТ	ИТ	ПТ+РТ	ПТ+ИТ	РТ+ИТ	ПТ+РТ+ИТ
Никель гальванический	7,8	9,1	10,1	11,2	12,2	13,1
Гальванический сплав никель-индий	13,2	13,7	14,2	15,5	16,4	17,1
Золото гальваническое	8,6	12,4	–	–	–	–

Таблица 3.10– Прочность УЗС при изменении длительности периодов охлаждения

Виды покрытия	ПТ+РТ+ИТ				
	10:10:10, с	30:30:30, с	2:2:2, мин	5:5:5, мин	10:10:10, мин
Ni	12,3	12,9	13,1	12,6	10,8
Ni-In	16,2	16,7	17,1	16,2	14,1

Содержание *Ni* в сплаве *Sn-Ni* оказывает существенное влияние на паяемость и стабильность качества (табл. 3.11). Из приведенных данных видно, что увеличение содержания *Ni* > 15% нецелесообразно, так как при этом возникает существенные проблемы в процессе пайки.

Таблица 3.11 – Изменение коэффициента растекания припоя от содержания никеля в сплаве

	Содержание никеля в сплаве, %						
	0,1	0,5	2	5	10	15	20
Кр	0,98	0,97	0,96	0,95	0,93	0,9	0,84

3.8.2 Структура тонкопленочной системы металлизации для печатных плат электронных наручных часов

В предложенной структуре покрытия барьерные функции для *Si* выполняют два слоя: *Ni* гальванический, сформированный на периодических токах и электрохимический сплав *Au-Cd* с содержанием кадмия 0,5–2% [151]. Первый слой препятствует проникновению меди в верхние слои вследствие измельчения структуры и увеличения пути для диффундирующих веществ. Так как гальванический никель осаждается на реверсном и импульсном токах, то покрытие получается с низкими внутренними напряжениями, в котором отсутствует

сквозные поры и которое, участвуя в образовании сварного ядра, обеспечивает высокую механическую прочность соединений и низкое контактное сопротивление.

Второй слой препятствует проникновению меди а также и никеля в зону контакта вследствие блокирования межзеренных промежутков высокоподвижными интерметаллидами типа Au_3Cd , Cd . Введение дополнительного слоя золотого покрытия, а также ванны для его получения позволяет локализовать неорганические примеси, которые накапливаются в электролите при погружении в него обрабатываемых деталей именно в этом слое. Поэтому основной слой золота характеризуется высокой химической чистотой 99,95%. Этому также способствует импульсный режим основного процесса золочения, позволяющий исключить внедрение органических примесей в осадок.

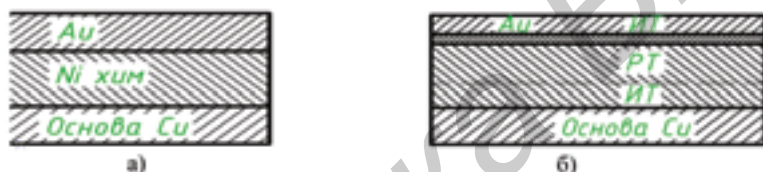


Рис. 3.24. Структура ФЭП с барьерным слоем на основе никеля химического (а) и гальванических слоев NiИТ-РТ+Au-Cd (б)

Молекулы органических веществ, находящиеся в электролите для улучшения его свойств, обладая большими размерами, малоподвижны и не успевают разряжаться при быстром изменении величины поляризующего тока. Высокая плотность упаковки покрытий, отсутствие сквозных пор исключают проникновение металлических примесей из ниже лежащих слоев в основной и в зону сварного соединения. Это все совместно обеспечивает высокие электрические и механические характеристики сварных соединений, выполненных по этому покрытию, их стабильность во время эксплуатации и надежность изделий (табл. 3.12).

Таблица 3.12 – Сравнительные показатели надежности печатных плат ЭНЧ, полученные при испытании изделий с комбинированными золотыми покрытиями

Толщина слоев комбинированно- го покрытия	Режимы испытаний и свойства											
	I. После осаждения			II. После 15 термоциклов (-10...+55°C)			III. После 4 суток влажности (98%) при t=40°C			VI. После термо- выдержки 500 ч. при t=100°C		
	R _к , кОм	R _{из} , •10 ¹² Ом	P, сН	R _к , кОм	R _{из} , •10 ¹² Ом	P, сН	R _к , кОм	R _{из} , •10 ¹² Ом	P, сН	R _к , кОм	R _{из} , •10 ¹² Ом	P, сН
1. Ni _{ит} – 1,2 мкм Ni _{ит} – 0,8 мкм Au-Cd – 0,03 мкм Au – 0,3 мкм	2,9	5	2	3,3	5	1,5	4,2	5	0,5	3,2	5	1,8
2. Ni _{ит} – 1,5 мкм Ni _{ит} – 1,5 мкм Au-Cd – 0,04 мкм Au – 0,5 мкм	2,4	5	5	2,8	5	5	3,0	5	5	2,3	5	6
3. Ni _{ит} – 2,2 мкм Ni _{ит} – 4,5 мкм Au-Cd – 0,06 мкм Au – 1,0 мкм	2,5	5	8	2,67	5	7	2,85	5	5	2,32	5	9
4. Ni _{ит} – 3,0 мкм Ni _{ит} – 9,0 мкм Au-Cd – 0,08 мкм Au – 2,0 мкм	2,7	5	8	2,6	5	7	2,9	5	6	2,6	5	9
5. Ni _{ит} – 4,0 мкм Ni _{ит} – 15,0 мкм Au-Cd – 0,1 мкм Au – 2,5 мкм	2,73	5	8,6	2,6	5	7	2,92	5	6	2,6	5	9
6. Ni _{хим} – 12 мкм Au – 3,5 мкм	2,6	5	3	3,2	5	2,5	3,8	5	1,8	3,1	5	4

Сформированные в оптимальном режиме ФЭП с барьерным слоем Ni-(Au-Cd) позволяют получать сварные соединения, которые характеризуются контактным сопротивлением $R_k = 2,4-2,7$ кОм и прочностью на отрыв $P = 5-8$ сН. После термоциклирования и испытания (4 сут.) в камере влажности показатели надежности печатных плат несколько ухудшились (на 15-25%), но это ухудшение значительно меньше, чем у печатных плат, имеющих барьерный слой из никеля химического (40%). Длительная (500 ч.) выдержка образцов при температуре 1000С, которая по воздействию на материалы приравняется к 10 годам эксплуатации, привела к снижению R_k до 2,3-2,6 кОм и увеличению P до 9 сН. Это можно объяснить релаксацией внутренних напряжений в зоне сварки и стабилизацией диффузионных процессов. Высокая эффективность разработанной структуры покрытия с

комбинированным барьерным слоем способствовала также улучшению экономических показателей процесса: снижению толщины золотого покрытия, повышению производительности труда.

Глава 8

ПАЯЕМОСТЬ И СВАРИВАЕМОСТЬ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

8.1 Паяемость и критерии ее оценки

Паяемость – это способность материала смачиваться расплавленным припоем, вступать с ним в химическое взаимодействие и образовывать качественное паяное соединение. Паяемость зависит от свойств паяемых материалов и режимов пайки. С точки зрения технологии пайки паяемость – это отношение паяемых материалов и припоя к основным процессам, происходящим при пайке (нагрев, плавление, смачивание, капиллярное течение, растворо-диффузионное взаимодействие, кристаллизация и др.) [272]. Таким образом, паяемость зависит не только от физико-химической природы металлов и припоя, но и от способа и режима пайки, от флюсующих сред, условий подготовки поверхностей и т.д.

Для образования паяного соединения необходимо смачивание поверхности основного металла расплавом припоя, что определяет возможность дальнейшего образования между ними химических связей. При физической возможности образования соединения его надежность гарантируется с технологической точки зрения при условии выполнения оптимальных режимов процесса пайки. Паяное соединение должно обеспечивать герметичность и требуемую прочность при различных температурах эксплуатации изделия.

Смачивание материала заключается в замене межатомных связей в твердой фазе образование металлической, ковалентной или иной связи атомов основного материала с припоем на границе раздела между ними. Физически смачивание проявляется в растекании жидкого припоя по поверхности нагретого материала до установления равновесия сил поверхностного натяжения. Количественными характеристиками смачивания являются угол смачивания θ , растекания - коэффициент растекания K_p (ГОСТ 23904 - 79), которые определяются из соотношений:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} \quad (8.1)$$

$$K_p = S_p / S_o, \quad (8.2)$$

где $\sigma_{1,2}, \sigma_{2,3}, \sigma_{1,3}$ – поверхностные натяжения на границах раздела соответствующих сред; S_p, S_o – площади растекания и исходной заготовки припоя соответственно.

Отличной паяемости соответствуют значения $\theta < 10$, $K_p > 1$, хорошей $10 < \theta < 25$, удовлетворительной и $\theta < 90$. Коэффициент растекания по формуле (8.2) зависит от массы исходного припоя и не дает наглядного представления о характере изменения паяемости, а метод определения достаточно трудоемок.

Для количественной оценки паяемости предложен фактор растекания P [273]:

$$P = 100 (D - H) / D, \quad (8.3)$$

где D – диаметр сферы, имеющий объем, эквивалентный используемому припою; H – высота капли припоя.

Если отсутствует сила тяжести, то капля припоя будет иметь форму сферы, где D будет эквивалентно H и фактор растекания равен нулю, что свидетельствует об отсутствии паяемости. Качественная оценка паяемости покрытий в соответствии с параметрами смачивания и растекания приведена в табл. 8.1.

Таблица 8.1 – Критерии оценки паяемости

Фактор растекания	Паяемость	Величина угла смачивания, вычисленная по площади растекания
60	Очень плохая	50°
60 – 70	Плохая	50–34°
70 – 80	Удовлетворительная	34–12°
80 – 90	Хорошая	12–3°
90	Отличная	3°

Учитывая, что в реальных условиях пайки высота «лежащей» капли расплавленного припоя $H_{пр}$ всегда меньше диаметра гипотетической сферы припоя D , для расчета коэффициента растекания припоя K_p предложено выражение [274]:

$$K_p = \frac{H_{i\delta} - H_e}{H_{i\delta}} \quad (8.4)$$

где $H_{пр}$ – высота «лежащей» капли расплавленного припоя, определяемая как:

$$H_{i\delta} = \frac{\sqrt{2\sigma(1-\cos\theta)}}{\rho g} \quad (8.5)$$

где r – плотность припоя.

По данной методике отличной паяемости соответствует $K_p = 1$ и появляется возможность контролировать процесс растекания по высоте капли припоя. При испытаниях на растекание гальванических покрытий со значительной толщиной оксидных пленок установлено, что припой растекался под ними, что затрудняло контроль площади. Поэтому испытания на площадь растекания не подходят для составленных толстых покрытий.

По критерию паяемости все многообразие паяемых материалов различной физико-химической природы можно классифицировать на основные группы: легкопаяемые, среднепаяемые, труднопаяемые и непаяемые (табл. 8.2) [275]. Методы оценки паяемости классифицируют на следующие виды: капиллярное проникновение припоя, растекание припоя, погружение в припой, время смачивания. Критическая оценка методов испытаний позволяет правильно выбрать материалы для получения высокой надёжности контактных соединений и оценить оптимальные параметры операций пайки (табл. 8.3).

Паяемость материалов оценивают различными методами: по смачивающей способности припоев, например, замером площади растекания припоя или краевым углом смачивания; по глубине проникновения припоя в зазор горизонтального типа или высоте подъема припоя в капиллярном зазоре при вертикальном расположении образца; измерением усилия, действующего на образец основного металла, частично погруженного в расплав припоя.

Таблица 8.2 – Классификация материалов по паяемости

Группа материалов по паяемости	Материалы	Угол смачивания, Град	K_p	Технологические условия пайки
Легкопаяемые	Металлы и покрытия: Sn, In, Au, Ag, Pd, Cu	0–12	0,98–0,80	Каннфлюсовые флюсы, вакуум
Среднепаяемые	Металлы и сплавы: Pb, Zn, Fe, Ni, Ni-Fe, Cu-Sn, Cu-Zn	5–20	0,82–0,60	Активированные флюсы. Восстановительная атмосфера
Труднопаяемые	Металлы и сплавы: Al, Mg, Si, Ti, Mo, Ta	2–60	0,6–0,5	Активные флюсы специальные припои
Непаяемые	Стеклокерамика, керамика, ферриты, кремний, германий	120–160	–	Металлизация поверхности

Таблица 8.3 – Применение методов испытаний на паяемость

Испытываемые материалы и компоненты	Методы испытаний			
	Капиллярное проникновение	Растекание	Погружение	Время смачивания
Припой	■	■	■	■
Флюсы	■	■	■	■
Материалы соединений	■	■	■	■
Покрyтия	□	■	■	■
Проводники плат	–	□	■	■
Металлизированные отверстия	■	–	□	■
Выходы компонентов	–	□	■	■

8.2 Методы оценки паяемости погружением в расплав

В методах погружения тестируемый образец с покрытием, офлюсованный и подогретый, погружают в расплавленный припой в небольшой ванне с постоянной температурой при заданной скорости на заданную глубину, или он плавает на поверхности припоя определенное время. Это самый простой из всех методов оценки паяемости, однако характеризуется субъективностью оценки степени смачивания.

Образец лучше всего держать в зажиме из нержавеющей стали и полностью погружать во флюс, используемый в производственном процессе. Излишек флюса удаляют фильтрованной бумагой. После того, как оксидная плёнка снята с поверхности припойной ванны, образец погружают в припой либо вручную, либо с помощью механизмов, обеспечивающих постоянную скорость погружения от 20 до 25 мм•с⁻¹.

Рекомендуемые времена полного погружения приведены в табл. 8.4. Для многих электронных компонентов исследуемые области могут быть погружены не менее чем на 2 мм ниже припойного мениска. Большие плоские компоненты, такие как микросхемы в керамическом корпусе, погружают таким образом, чтобы не подвергаться их термическому нагреву. В таком случае компонент предпочтительно держать на поверхности припоя.

Припой для метода погружения имеют составы: $60\text{Sn}-40\text{Pb}$, $63\text{Sn}-37\text{Pb}$, или , которые наиболее часто используются в производстве. Если компоненты имеют выводы, покрытые чистым оловом, возможно расхождение между результатами метода погружения и производственными процессами, такими как парофазная пайка при 2150C , с нагревом ниже точки плавления олова. Условие (а) позволяет тестировать компоненты при относительно низкой температуре, обычно используемой для парофазной пайки. Условие (b) – обычная оценка пригодности к пайке сборок на печатных платах волной припоя, условия (c) и (d) предназначены для оценки смачиваемости компонентов и погружения в волну припоя [276].

Таблица 8.4 – Рекомендуемые условия испытания на паяемость

Условия испытаний	a	b	c	d
Время погружения, с	3 ± 0.3	2 ± 0.2	5 ± 0.5	30 ± 1
Температура припоя, 0C	215 ± 3	235 ± 5	260 ± 5	260 ± 5
Контроль смачиваемости	+	+		
Контроль несмачивания			+	
Контроль растворения металлизации				+

После удаления из припойной ванны, остатки флюса убираются подходящим растворителем, и паяемые поверхности оцениваются визуально. Поверхности должны быть покрыты ровным и блестящим слоем припоя не более чем с минимальным количеством отдельных недостатков, таких как небольшие отверстия, несмачиваемые области. При визуальной оценке требуется покрытие припоем до 95% поверхности и не более чем 5% несмачиваемой поверхности. При контроле методом погружения смонтированные компоненты после флюсования медленно погружаются в расплавленный припой при угле 45 градусов.

После полного погружения немедленно начинается удаление. Минимальное время, необходимое для качественной пайки, может быть оценено видимой проверкой. Метод погружения прост в реализации, однако не даёт информации о скорости смачивания, которая достигается в течение определённого времени.

Метод баланса смачивания (Wetting Balance Test) состоит в прямом измерении сил смачивания и работы адгезии. Ванна с припоем 1 движется вверх с помощью привода 2 и эксцентрика 3, при этом в нее погружается исследуемый образец 4, закрепленный на датчике 5 (рис.

8.1,а). Датчик тензометрического типа преобразует усилие в электрический сигнал, который усиливается тензометрическим усилителем 6 и подается на самописец 7. Пока образец не нагрет, смачивание отсутствует, мениск припоя вогнут вниз, на образец действует только выталкивающая сила припоя F :

$$Fa = Shg, \quad (8.6)$$

где S – площадь образца, h – глубина погружения.

При полном смачивании в точке В значение силы смачивания равно F_1 , при отрыве образца в точке С сила смачивания достигает F_2 (рис. 8.1, б). Скорость погружения образцов выбирается в пределах 0,2–0,4 мм/с, время погружения 4–5 с, глубина 0,8–2,0 мм. Мерой паяемости служат сила F_1 и время t_1 , за которое она достигает этого значения. Косинус краевого угла смачивания находят по формуле:

$$\cos \theta = (F_1 + F_a) / F_2. \quad (8.7)$$

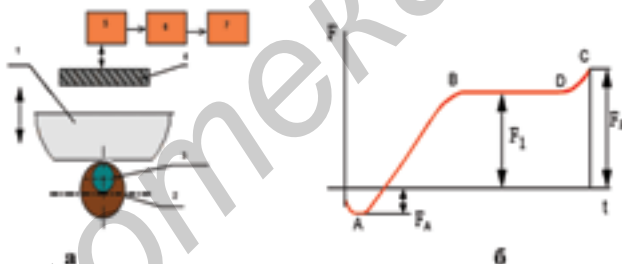


Рис. 8.1. Схема (а) и кривая (б) контроля силы смачивания припоем

Процесс смачивания носит релаксационный характер и изменение силы смачивания описывается уравнением [277]:

$$f = f_0 \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \right] \quad , \quad (8.8)$$

где f_0 – натяжение смачивания, равное максимальному значению силы смачивания на единицу длины периметра нижнего торца образца; τ – время релаксации смачивания; t – время, отсчитываемое от момента контакта образца с расплавом. Время релаксации τ определяют как время достижения силы смачивания, равной f_0 . Величина натяжения смачивания:

$$f_0 = \sigma \cos \quad (8.9)$$

Этот метод введен в европейские и международные стандарты (MIL–DIN–JIN–IPC) и применяется для оценки паяемости широкого круга покрытий, печатных плат, чиповых компонентов, эффективности активированных флюсов и бессвинцовых припоев.

Менискограф Metronelec (Швейцария) MeniscoST60 Wetting Balance (рис. 8.2) обеспечивает глубину погружения образцов в расплав припоя от 0,1 до 1,0 мм с шагом 0,1 мм со скоростью от 1 до 50 мм/с. Время выдержки и наблюдения от 1 до 30 с. Хорошей смачиваемости компонентов соответствуют значения сил поверхностного натяжения припоя от 350 до 450 мН.

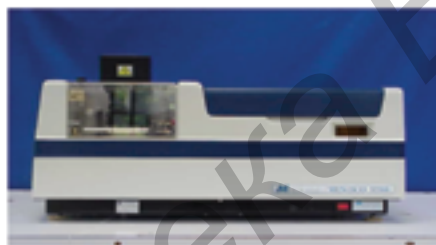


Рис. 8.2. Менискограф MeniscoST60 Wetting Balance

Тензометрический метод контроля паяемости позволяет изучать процессы смачивания длительностью не менее $1 \cdot 10^{-3}$ с и чувствительностью $5 \cdot 10^{-5}$ Н. Точность измерения f_0 составляет $\pm(2-3) \%$, $\tau - \pm 5 \%$, угла смачивания $\pm 1 \%$, $\sigma - \pm(4-5) \%$.

Методика испытаний выводов на паяемость с помощью менискографа имеет некоторые недостатки. Время смачивания связано со скоростью погружения образца в припой и зависит от ряда факторов: массы образца, теплопроводности материала, активности флюса, состояния поверхности торца образца и других. В результате данные по силе смачивания и времени смачивания могут не коррелировать или даже противоречить друг другу.

Устройство контроля паяемости функциональных покрытий предназначено для измерения силы смачивания покрытия расплавом припоя в ванне с помощью интегрального тензодатчика, усиления электрического сигнала инструментальным усилителем и его регистрации как функции времени с помощью компьютера. Устройство обеспечивает:

- погружение материала в ванну с припоем на определенную глубину;
- контроль усилия смачивания по шкале индикатора;
- поддержание температуры в заданном интервале;
- регистрацию кривой смачивания с помощью компьютера.

Устройство состоит из следующих составных частей (рис. 8.3): тензометрический датчик на штативе, механизм перемещения ванны с припоем, блок питания устройства и ванны с припоем, панель управления со встроенными приборами. Образец 4 подвешивается на проволоке к тензометрическому датчику 2, закрепленному на тензобалке 1. Положение образца относительно ванны с припоем регулируется штативом 3. Винтовым механизмом перемещения 6 ванночка с расплавленным припоем 5 поднимается вверх до момента контакта с образцом 4 при помощи тумблера переключения направления движения ванны с припоем 9.

Устройство преобразования механического усилия в электрический сигнал выполнено на интегральном тензодатчике ДУ-1 ОАО «ПЛАНАР-СО» по мостовой схеме для повышения чувствительности. Электрический сигнал с датчика усиливается инструментальным усилителем на базе интегральной микросхемы AD620 и подается на вход устройства индикации 7. Калибровка индикатора осуществляется регулятором 8.



Рис. 8.3. 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

Тумблером 11 осуществляется включение/выключение нагрева ванны с припоем. При помощи регулятора 10 устанавливается температура нагрева ванны с припоем. На измерителе температуры 12 имеется ручка 13 для установки верхнего и нижнего значения температуры нагрева ванны с припоем.

Для образцов покрытий сплавом Sn-Bi толщиной 6 мкм и размером 20х20 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 $F_2=0,72$ Н (табл. 8.5) [278].

Таблица 8.5 – Значения краевого угла смачивания для припоев

Припой	Состав	$\theta, ^\circ$	$F_a \cdot 10^{-2}$ Н	F_b , Н
ПОС 61	<i>Sn61 Pb39</i>	38	33,32	0,68
ПОМ-3	<i>Sn97 Cu3</i>	44	27,96	0,72
SAC305	<i>Sn96,5Ag3Cu0,5</i>	43	28,74	0,70

Согласно европейского стандарта NF89400 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 имеют определенные отличия. В результате старения покрытий при их длительном хранении на поверхности образуются оксидные пленки, что увеличивает время и снижает усилие смачивания припоем.

8.3 Методы оценки паяемости по капиллярному проникновению и площади растекания припоя

Испытания на капиллярное проникновение используют для оценки влияния зазора соединения, активности флюса или состава припоя. Капиллярное пространство создается между двумя плоскими металлическими листами (рис. 8.4,а). Соединяемые поверхности листов флюсуют, подогревают и погружают в ванну с расплавленным припоем на определенное время. После чего листы извлекают, охлаждают и измеряют глубину проникновения припоя. Для оценки паяемости применяют нахлесточные или уголковые образцы, образующие горизонтальный зазор. Коэффициент проникновения K припоя в зазор

горизонтального типа в присутствии флюса определяется по формуле [279]:

$$K=3l^2/2td, \quad (8.10)$$

где l – глубина проникновения припоя; d – зазор между образцами; t – время.

Припой в капиллярном зазоре при вертикальном его расположении поднимается на высоту $H=(2\sigma\cos\theta)/R_{cg}$, где R – радиус капилляра.

Скорость течения в капилляре выражается соотношением:

$$\frac{\partial l}{\partial t} = \frac{R\sigma}{4\eta l}, \quad (8.11)$$

где l – расстояние, на которое припой проник в капилляр за время t ; η – вязкость припоя.

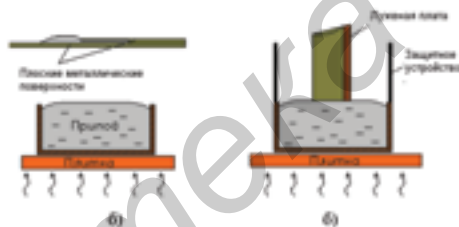


Рис. 8.4. Испытание на капиллярное проникновение между плоскими металлическими поверхностями (а) и лужеными платами (б)

Интегрирование выражения (8.10) дает:

$$l = \left(\frac{\sigma}{\eta} \cdot \frac{\cos\theta}{2} \right) R. \quad (8.12)$$

Коэффициент проникновения припоя в данном случае равен:

$$K = \left(\frac{\sigma}{\eta} \cdot \frac{\cos\theta}{2} \right) \quad (8.13)$$

Если в процессе капиллярного проникновения припоя должен вытеснять жидкий флюс, то коэффициент проникновения равен:

$$K = \frac{\sigma_{\text{в.д.}} \cos\theta}{2(\eta_{\text{в.д.}} + \eta_{\text{ф.}})}, \quad (8.14)$$

где $\eta_{пр}$, $\eta_{ф}$ – вязкость припоя и флюса соответственно.

Таким образом, значение коэффициента проникновения прямо пропорционально поверхностному натяжению припоя, косинусу угла смачивания и обратно пропорционально вязкостям припоя и флюса.

Вследствие окисления металлических поверхностей или изменений в активности флюсов во время предварительного нагрева могут быть аномальные результаты. Для качественного контроля электролитически лужёных плат (рис. 8.4,б) образцы плат сгибают для образования капиллярного пространства. Испытываемые образцы флюсуются при обычной температуре и затем вертикально погружаются в ванну на 1 мин. После удаления и охлаждения образца согнутый край отрезается. Образец выпрямляется, и измеряется высота подъёма припоя. Чувствительность такого качественного испытания низкая, так как он лишь показывает различие в капиллярном подъёме припоя от «хорошего» до «плохого» в интервале 0,2–0,4 см при полном подъёме 3 см.

Измерение капиллярного подъёма припоев выполняют с помощью металлических труб, сгибанием проволок и с помощью внутренних замкнутых пространств (рис. 8.5). В случае согнутых проволок растягивание проволок при погружении в расплавленный припой может вызвать неконтролируемое изменение в размерах капиллярных зазоров.



Рис. 8.5. Испытание на проникновение припоя в трубах (а) и в соединении из согнутых проволок (б)

При всех испытаниях на капиллярный подъём, использующих оловянно-свинцовые сплавы, высота подъёма припоя в значительной степени зависит от наличия эвтектики в сплаве припоя, и, чем выше процент эвтектики, тем выше капиллярный подъём.

В методе растекания припоя паяемость оценивают измерением площади растекания массы офлюсованного припоя на образце подложки при температуре, превышающей температуру плавления припоя, и заданном времени. Этот быстрый и простой контроль часто используется для оценки эффективности ряда флюсов для различных

комбинаций подложки и припоя. В этом случае, стандартный размер шарика припоя, расположенного на офлюсованной поверхности, помещается на нагреватель или предпочтительно в ванну с расплавленным припоем. Площадь растекания оценивается как качественно, так и количественно.

Основным критерием оценки паяемости гальванических покрытий, рекомендованным отраслевыми стандартами, является коэффициент растекания припоя КР. Паяемость определяется на образцах-спутниках размером 25x25x1 мм, изготовленных из исследуемого материала с покрытием (рис. 8.6 а). Образцы 1 предварительно обезжириваются в органическом растворителе, твердый припой 3 прокатывается до толщины листа 0,3 мм, доза его в виде диска диаметром 8 мм вырубается с помощью штампа или пробойника. Температура испытаний устанавливается на 65–70°C выше температуры ликвидуса припоя, время испытаний не более 3с. После испытаний микрометром измеряется высота капли 2, площадь растекания рассчитывается по среднему диаметру растекшейся капли припоя. Паяемость считается удовлетворительной, если коэффициент растекания не менее 0,9, а высота капли припоя не более 0,6 мм.

Для определения угла смачивания на образец-спутник 1 укладывают предварительно облуженную в припое ПОС61 медную проволоку диаметром 0,5-0,8 мм и длиной 15- 20 мм. На проволоку наносят пипеткой две капли флюса объемом 0,025 мл каждая и включают нагрев. После оплавления слоя припоя на проволоке и образования паяного шва образец снимают с установки и охлаждают. Угол смачивания определяют на срезе образца, перпендикулярном оси (рис. 8.6, б).

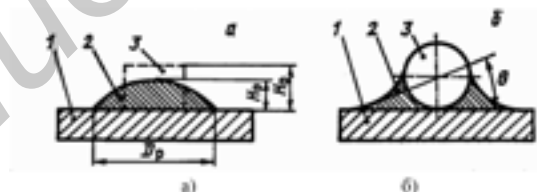


Рис. 8.6. Схема определения коэффициента растекания (а) и угла смачивания (б)

Вариант контроля площади растекания подходит и для оценки пригодности к пайке выводов компонентов. Окончательная область, смоченная припоем, должна быть меньше чем ширина провода, ограниченная массой припоя, используемого в контроле, несколько десятков мг. Шарик таких размеров сложно подготавливать, обрабатывать

и взвешивать, что отрицательно влияет на быстрое выполнение процедуры контроля. Тем не менее, этот вид контроля площади растекания все же применяют для оценки паяемости выводов компонентов.

Если подложка имеет однородный состав по структуре, и если сочетание подложки, флюса и припоя обеспечивает смачивание, то после расплавления припой приобретает вид полусферы, размеры которой определяются как на рис. 8.7. Контур припоя не полностью сферический, так как вершина поверхности выравнивается гравитационной силой, направленной вниз. Этот эффект значительнее, когда интерпретируется крупномасштабный контроль области растекания, и ошибка составляет до 1% от диаметра смачиваемой припоем области. Если масса шарика припоя M и плотность ρ , то объем сферической капли припоя V :

$$V = \frac{M}{\rho} = \frac{1}{6} \pi h (h^2 + 3b^2) \quad (8.15)$$

где h – высота капли, $2b$ – диаметр площади растекания.

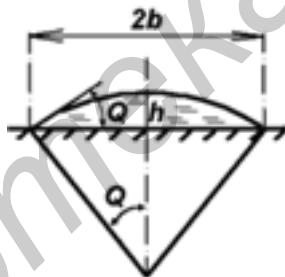


Рис. 8.7. Растекание расплавленной капли припоя

Размеры h и b связаны с контактным углом θ :

$$\frac{h}{b} = \frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} \quad (8.16)$$

Комбинируя выражения (8.13) и (8.14) получим [276]:

$$\frac{M}{\rho} = \frac{\pi b^3}{6} \left[\left(\frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} \right) \left\{ \left(\frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} \right) + 3 \right\} \right] \quad (8.17)$$

из которого, для известного размера шарика припоя угол может быть определён из диаметра $2b$ площади растекания. Рассчитанные значения из выражения (8.17), связывающего растекание припоя с

контактным углом смачивания для тестируемой поверхности выводов компонентов, показаны на рис. 8.8.

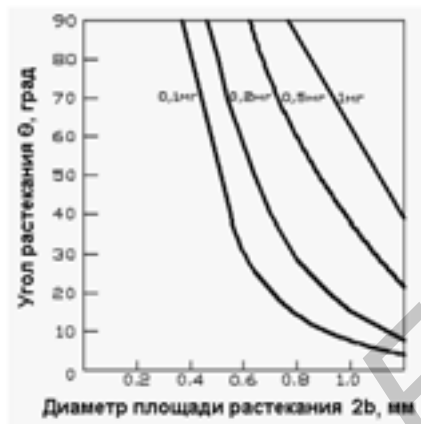


Рис. 8.8. Зависимость контактного угла от диаметра площадки растекания и массы припоя

В методах контроля площади растекания используют безразмерный фактор растекания, который выражается, соотношением диаметра площадки растекания припоя D и объема припоя V . В этом случае фактор растекания $S=2b/D$, где $V=\pi D^3/6$ откуда, приравнявая этот V с выражением (8.14) для сферической капли, фактор растекания может быть вычислен как функция от угла растекания, как показано на рис. 8.9. Другой фактор растекания определяется как $S'=(D-h)/h$, где D и h остаются такими, как и были определены выше. На практике значение $2b$ может быть измерено на застывшем припое в предположении, что периферия не изменяется во время застывания. Размер h также не может быть измерен сразу, так как вершина будет меняться во время затвердевания и объем припоя сокращается. Изменяемый объем припоя во время кристаллизации составляет около 4%, и далее падает до 1–2% во время охлаждения.

Как правило, на металлических образцах, площадь растекания не будет округлой, так как имеются неоднородности структуры поверхности. Площадь может быть измерена автоматической системой оптического формирования изображений с помощью компьютера. Классификация смачиваемости по величине контактного угла приведена в табл. 8.6, а класс паяемости по стандарту NF89400 – в табл. 8.7.

Таблица 8.6 – Классификация смачиваемости в зависимости от контактного угла

$0^{\circ} - 10^{\circ}$	идеальная
$10^{\circ} - 20^{\circ}$	отличная
$20^{\circ} - 30^{\circ}$	очень хорошая
$30^{\circ} - 40^{\circ}$	хорошая
$40^{\circ} - 55^{\circ}$	достаточная
$55^{\circ} - 70^{\circ}$	низкая
$70^{\circ} - 90^{\circ}$	очень низкая
$90^{\circ} < \theta$	не смачиваемая

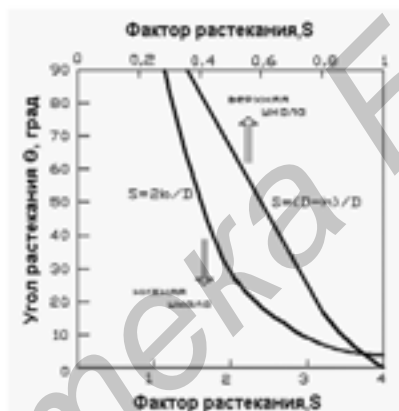


Рис. 8.9. Факторы растекания по площади и углу смачивания

Таблица 8.7 – Классификация паяемости в зависимости от контактного угла

Класс Паяемости	Качество паяемости	Величина контактного угла
1	отличное	до 300
2	хорошее	до 400
3	среднее	до 550
4	плохое	$550 < \theta$

Для измерения высоты капли припоя при растекании предложен метод бесконтактного измерения с помощью индуктивного преобразователя [274] (рис. 8.10). Для этого применены два индуктивных преобразователя 1 и 2, два высокочастотных генератора 3 и 4, смеситель 5, интегратор 6 и регистрирующий прибор 7. Балансная схема включения генераторов позволяет компенсировать изменение частоты в результате нагрева индуктивных преобразователей и повысить

точность измерений. Регистрирующий прибор измеряет разностную частоту, получаемую в смесителе. В осевом отверстии катушки индуктивного преобразователя жестко закреплена игла 8 из материала, смачиваемого припоем 9, для центрирования капли припоя относительно датчика. Длина иглы, устанавливаемой на поверхность образца 10, должна превышать высоту каплей припоя при полной несмачиваемости поверхности.

Припой расплавляется резистивным нагревательным элементом Н, на котором размещаются исследуемые образцы. Контроль температуры осуществляют с помощью термопары типа ХК, погруженной в дозированную навеску припоя на образце-свидетеле, и подключенной к электронному измерителю температуры БКТ, который стабилизирует температуру процесса.

Перед началом испытаний в центре образца наносят навеску припоя массы 250 мг и дозированный объем флюса 0,01 мл. Индуктивный преобразователь располагают на плоской заготовке припоя так, чтобы игла фиксировала осевую симметрию преобразователя и припоя. Секундомером фиксируют начало и конец растекания припоя, а высоту капли припоя определяют по показаниям прибора (рис. 8.10,б). Для перехода к коэффициенту растекания построена специальная диаграмма.

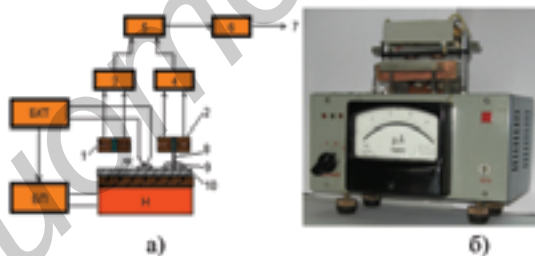


Рис. 8.10. Схема (а) и внешний вид (б) прибора оценки паяемости бесконтактным измерением высоты капли припоя

Для контроля паяемости металлизированных отверстий в печатных и многослойных платах измеряют время заполнения их припоем с помощью таймера, связанного с зондом (рис. 8.11, а). Для этого плату 1 приводят в контакт с припоем 3, при этом включается таймер. Постепенно поднимаясь по стенкам отверстий и смачивая их за счет капиллярного эффекта, припой касается зонда 4 и отключает тем самым таймер. Для этих целей фирма Multicore выпускает универсаль-

ный прибор со сменной головкой на различные диаметры в платах, снабженный принтером и стандартным интерфейсом. Производительность контроля составляет до 150 отверстий в час. При времени смачивания более 3 с паяемость отверстий считается неудовлетворительной.

Устройство контроля паяемости ГГМЗ.449.004 (ЛПО «Авангард») (рис. 8.11,б) имело три сменных контактных колпачка для контроля отверстий диаметром 0,6-1,0; 1,1-1,5; 1,6-2,0 мм. Производительность контроля составляла до 150 отверстий в час. При температуре испытаний 260–270°C и времени смачивания более 3 с паяемость отверстий считается неудовлетворительной. Оценка паяемости давалась исходя из времени смачивания и толщины платы (табл. 8.8). При оценке паяемости учитывалось, что сроки ее сохранения зависели от типа гальванического покрытия и консервации платы. Так, для покрытия горячим лужением ПОС 61 срок сохранения паяемости составлял 6 месяцев, а с консервацией платы – 12 месяцев.

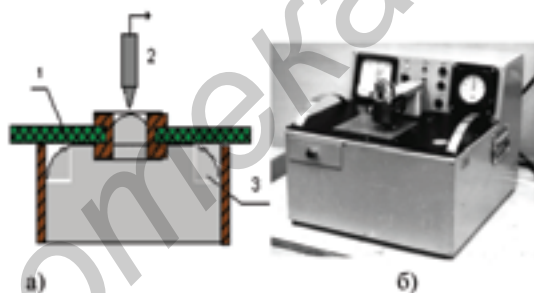


Рис. 8.11. Схема метода (а) и устройство (б) контроля паяемости металлизированных отверстий в платах

Таблица 8.8 – Оценка паяемости металлизированных отверстий в платах

Толщина платы, мм	Время смачивания, с	Паяемость
0,8 – 1,0	1,0 – 1,5	Хорошая
	1,6 – 2,0	Удовлетворительная
	>2,0	Неудовлетворительная
1,5	до 2,0	Хорошая
	2,1 – 3,0	Удовлетворительная
	>3,0	Неудовлетворительная
2,0	до 3,0	Хорошая
	3,1 – 4,0	Удовлетворительная
	>4,0	Неудовлетворительная
2,5 – 3,0	до 4,0	Хорошая
	4,1 – 5,0	Удовлетворительная
	>5,0	Неудовлетворительная

8.4 Паяемость гальванических покрытий

Исследования паяемости покрытий в зависимости от искусственного старения в течение 24 ч в атмосфере насыщенного водяного пара при 100°C и старения в нормальных условиях в течение 6 месяцев показали, что наилучшую паяемость имеет горячее лужение оловом и сплав олово–свинец [279]. Паяемость большинства гальванических покрытий при старении уменьшается в результате образования сульфидных и оксидных пленок под воздействием атмосферы и диффузии металла покрытия в основной металл, что приводит к уменьшению толщины покрытия.

Покрытия из благородных металлов (золота, палладия, родия) характеризуются хорошей паяемостью и устойчивостью в агрессивной атмосфере, однако из-за высокой стоимости этих металлов применяются очень тонкие (1–3 мкм) их слои, которые не предотвращают диффузию металлов из основы, что ухудшает пайку покрытых деталей после продолжительного хранения (например, латунных). Кроме того, тонкое покрытие из благородного металла легко растворяется в расплавленном припое. В связи с этим целесообразно покрытия золотом, платиной, палладием, серебром корпусов и выводов изделий электронной техники заменять покрытиями из менее дефицитных и более дешевых сплавов на основе олова, никеля и других металлов.

Стойкость серебряного покрытия во многом зависит от его пористости. Чем выше пористость, тем быстрее развивается коррозия и образуются сернистые соединения серебра типа Ag_2S . К ускоренной

коррозии серебряных покрытий приводит также наличие в атмосфере озона, хлора, сернистых соединений. Для развития процессов коррозии и образования соединения Ag_2S , препятствующего пайке, достаточно 5 мм^3 паров сернистых соединений в кубометре воздуха. Источником серы являются оберточная бумага, картон упаковочных коробок для радиоэлементов, а также клеящий состав липких лент, используемых при машинной установке элементов на плате. При опрессовке элементов из пресс-порошка могут выделяться пары хлористого водорода, хлористого винила и фенола, вступающие в реакцию с гальваническим серебряным покрытием выводов. Линолеумные и поливинилхлоридные покрытия полов в помещениях выделяют серу, хлор и другие летучие вещества.

Качественная пайка деталей, имеющих серебряные покрытия и не прошедших специальной обработки, возможна в присутствии спирто-канифольного флюса не более чем после 10–15 суток складского хранения. Для сохранения паяемости в течение более длительного срока (до 2,5 лет) рекомендуется проводить обработку покрытий в водном растворе ингибитора с упаковкой в конденсаторную бумагу.

Паяемость композитных серебряных покрытий определена по коэффициенту растекания заготовки припоя ПОС 61 массой 250 мг в присутствии спиртоканифольного флюса при температуре $220 \pm 5^\circ\text{C}$. Применяемый флюс содержал по массе 25% канифоли и 75% изопропилового или этилового спирта. Испытанию предшествовало ускоренное старение, которое проводилось при $155 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 16 часов. После проведения ускоренного старения образцы выдерживали в нормальных климатических условиях не менее 2 и не более 24 часов. Результаты показали, что некоторое ухудшение паяемости покрытий серебро-ультрадисперсный алмаз наблюдается лишь при концентрации 15 г/л УДА в электролите. По значению коэффициента растекания больше 80% паяемость композиционных серебряных покрытий можно считать хорошей.

Гальванические покрытия оловом и сплавом олово–свинец сразу после осаждения имеют хорошую паяемость, однако вследствие рыхлой и пористой структуры покрытий в процессе хранения протекает диффузия цинка из латунной основы к поверхности. Поэтому паяемость таких покрытий значительно ухудшается в течение трех месяцев складского хранения. Оловянно-цинковые и оловянно-висмутовые покрытия сохраняют паяемость в течение более длительного времени. Снижение паяемости оловянно-цинкового покрытия на 25%

наблюдается через 9 месяцев складского хранения, а у оловянно-висмутового – через три года хранения.

Значения коэффициентов растекания припоя ПОС 61 по площади и по высоте капли приведены в табл. 8.9 [280]. Отличной паяемостью обладают оловянное, золотое, серебряное покрытие, а также покрытия сплавами *Sn-Ni*, *Pd-Ni*. Хорошие результаты отмечены для покрытий *Pd*, *Sn-Pb*. По никелевым сплавам спиртоканифольные флюсы имеют низкую активность, а также образуют трудно удаляемые остатки на паяемых поверхностях.

Таблица 8.9 – Коэффициенты растекания припоя ПОС 61 по покрытиям

Тип покрытия	Состав, %	Коэффициент растекания,	
		по площади	по высоте, %
Оловянное	100 <i>Sn</i>	4,0–5,0	96–97
Золотое	100 <i>Au</i>	3,2–3,5	94–95
Сплав <i>Sn-Bi</i>	3,0 <i>Bi</i> , ост. <i>Sn</i>	3,0–3,2	92–94
Серебряное	100 <i>Ag</i>	1,5–2,0	87–89
Сплав <i>Pd-Ni</i>	1,5 <i>ln</i> , ост. <i>Pb</i>	1,4–1,5	87–88
Сплав <i>Sn-Ni</i>	3,5 <i>Ni</i> , ост. <i>Sn</i>	1,4–1,6	92–95
Сплав <i>Sn-Pb</i>	50 <i>Sn</i> , ост. <i>Pb</i>	1,2–1,3	80–83
Палладиевое	100 <i>Pd</i>	1,2	8–82
Медное	100 <i>Cu</i>	1,2	78–80
Никелевое	100 <i>Ni</i>	1,0	70–7

5

Для увеличения активности по медным и никелевым поверхностям необходимо использовать активированные флюсы на основе этиленгликоля, содержащие поверхностно- активные вещества и активаторы в виде щавелевой кислоты и гидроклоридов производных бензиламина. Такие флюсы обладают в 1,6–2,0 большей активностью, чем флюс ФКСп, а его остатки легко удаляются с поверхности деталей промывкой в теплой проточной воде.

Исследования паяемости различных типов покрытий печатных плат [281], в зависимости от их старения в условиях воздействия влаги и атмосферы с сернистыми соединениями, приведены в табл. 8.10. Наилучшие результаты отмечены для гальванических покрытий оловом и сплавом олово–никель толщиной 20–30 мкм. Оплавлением свежесажженных гальванических покрытий, например, с помощью ИК излучения можно значительно улучшить паяемость и увеличить стойкость к окислению. При этом совершенствуется структура покрытия,

которая по своим свойствам приближается к структуре металлургического сплава [282].

Результаты исследований смачивания металлических покрытий на меди М1 припоем ПОС 61 в присутствии флюса ФГСп при температуре 230 ± 10 °С тензометрическим методом приведены в табл. 8.11 [26]. Лучше всего смачиваются гальванические никелевые покрытия, наличие до 3% фосфора в химическом покрытии, а также его пористость, замедляют смачивание и увеличивают угол смачивания до 58–60 град. Хуже всего смачивается гальваническое покрытие с блескообразующими добавками с высокой чистотой поверхности, в результате чего увеличивается время релаксации смачивания и угол смачивания до 60 град.

Таблица 8.10 – Параметры смачивания и растекания припоя для покрытий плат

Покрытие	Время смачивания, с		Площадь растекания, см ²	
	Среда SO ₂	Среда H ₂ S	Среда SO ₂	Среда H ₂ S
Олово	<0,2	0,2	>5	>5
Олово–свинец	<0,2	<0,2	>5	>5
Химическое олово	>10	>10	0	0,4
Золото	<0,2	<0,2	0,7	0,6
Химическое золото	>10	>10	0,3	0
Серебро + золото	10	0,4–1,0	0,7	0,6
Олово–никель–золото	0,3	0,2	0,6	0,7
Олово–никель	>10	13	–	–
Олово–никель +никель	1,0	0,24	–	–

– не исследовано

Таблица 8.11 – Параметры смачивания покрытий для пайки

Покрытие	$F_0 \cdot 10^{-3}$, Н/м	θ , град	Время смачивания, с
Гальванический никель	2,80	54	0,12
Химический никель	2,60	58	0,14
Гальванический никель с блескообразующими добавками	2,40	60	0,23

Значения параметров смачивания оловянно–свинцовым припоем для различных типов покрытий приведены в табл. 8.12 [283]. Лучше всего смачиваются припоем оловянные химические и матовые покрытия. Гальванические блестящие покрытия отличаются высокой чистотой.

той поверхности, что значительно увеличивается время релаксации смачивания. Наличие до 3% фосфора в никелевом химическом покрытии, а также его пористость обуславливает некоторое замедление смачивания и увеличение краевого угла до 580 [1]. Хорошей паяемостью обладают золотое, серебряное покрытие, а также покрытия *Pd*, *Sn-Pb* и *Au-Cu*. По никелевым сплавам спиртоканифольные флюсы имеют низкую активность, а также образуют трудно удаляемые остатки на паяемых поверхностях. Для увеличения активности по медным и никелевым поверхностям необходимо использовать активированные флюсы на основе этиленгликоля, содержащие поверхностно-активные вещества и активаторы в виде щавелевой кислоты и гидроклоридов производных бензиламина. Такие флюсы обладают в 1,6–2,0 большей активностью, чем ФКСП, а его остатки легко удаляются с поверхности деталей промывкой в теплой проточной воде.

Таблица 8. 12 – Параметры смачивания покрытий *Sn-Pb* припоем

Покрытие (медный подслей)	Натяжение смачивания, мН/м
Золото 99,99	270
Золото–олово(80)	140
Золото–серебро (68)	200
Золото–медь (70)	400
Палладий	450
Родий	100
Олово химическое	480
Олово электрохимическое матовое	480
Олово электрохимическое блестящее	270
Никель химический	260
Никель гальванический	280
Никель гальванический блестящий	240
Никель–фосфор(90)	200
Никель–бор	150
Олово–никель(70)	60
Олово–свинец (60)	480

Оловянно-цинковые и оловянно-висмутовые гальванопокрытия обладают хорошей паяемостью и сохраняют способность к пайке в течении длительного времени. В то же время отмечено отрицательное влияние латунной основы на паяемость оловянных и оловянно-свинцовых покрытий, что объясняется диффузией цинка из латуни в поверхностный слой покрытия и последующим воздействием влаги

и агрессивных веществ, находящихся в атмосфере. Оловянно-висмутовое покрытие (содержание висмута 2,7%) теряет способность к пайке менее интенсивно, чем оловянно-цинковое (содержание цинка 24,4%), например снижение паяемости на 25% у оловянно-висмутового покрытия наблюдается через три года хранения, а у оловянно-цинкового – через десять месяцев. Однако в обоих случаях способность к пайке сохраняется значительно дольше, чем у оловянных и оловянно-свинцовых покрытий [284].

Параметры смачивания безвыводных электронных компонентов поверхностного монтажа, а именно их контактных площадок, оцененные менискографическим методом, зависят от типа барьерного слоя и качества слоя лужения. Время смачивания находится в пределах 0,5–2,0 с, а натяжение смачивания – в пределах 400–440 мН/м [285].

Переход на бессвинцовистые припои при монтаже электронных модулей ставит ряд задач по обеспечению хорошей смачиваемости поверхностей, оптимизации температурных профилей нагрева, контролю качества соединений. Обеспечение этих требований невозможно без разработки высокоэффективных и производительных методов контроля, особое место среди которых занимают методы контроля паяемости. Существенным отличием свинцовых и бессвинцовых сплавов является их время смачиваемости (табл. 8.13) [286]. Время смачиваемости сплава Sn-Pb-Ag при температуре 245°C составляет 8 мс. При увеличении температуры на 15°C время смачиваемости уменьшится всего до 7 мс. Время смачиваемости SAC при температуре 245°C составляет 460 мс, а при температуре 260 °C оно резко уменьшается до 10 мс. Более длительное время смачиваемости требует более длительного и интенсивного нагрева, что увеличивает энергозатраты. Необходимо использовать более мощные печи с двумя зонами пикового нагрева.

Таблица 8.13 – Параметры смачиваемости оловянных сплавов

Тип сплава	Sn-Pb-Ag		Sn-Ag-Cu		Sn-Ag	
Температура плавления, °C	179		217		221	
Температура в печи, °C	245	260	245	260	245	260
Натяжение смачивания, мН/м	311	304	315	319	307	345
Время смачивания, мс	8	7	460*	10	720*	124*

*Большие энергозатраты на нагрев из-за длительности смачивания

Исследования параметров смачивания наиболее распространены бессвинцовыми припоями: *Sn-3,4Ag-4,8Bi*, *Sn-4,0Ag-0,5Cu*, *Sn-3,5-Ag* и *Sn-0,7Cu* поверхностей печатных плат показало, что на свежеприготовленных образцах сила смачивания составляет 4,7–5,2 мН, а время смачивания—2–3 с. После 2-х циклов нагрева в связи с ростом оксидной пленки SnO_2 сила смачивания снижается до 2 мН, в время смачивания растет до 8–10 с [287]. Сравнение параметров смачивания оловянными припоями различных финишных покрытий печатных плат: лужение, химический *Ni*–золочение, серебрение и органическое паяемое покрытие (OSP) приведено в табл. 8.14.

Таблица 8.14 – Сравнение параметров смачивания оловянными припоями покрытий печатных плат

Припой	Максимальная сила смачивания, мН	Время смачивания, с
<i>Sn37Pb</i>	<i>Sn>Ag=OSP>NiAu*</i>	<i>Sn=Ag=OSP=NiAu</i>
<i>Sn3,4Ag4,8Bi</i>	<i>Sn>Ag>NiAu>OSP</i>	<i>Sn=Ag=NiAu>OSP</i>
<i>Sn3,8Ag0,7Cu</i>	<i>Ag>NiAu>Sn>OSP</i>	<i>Sn>NiAu>Ag>OSP</i>
<i>Sn3,5Ag</i>	<i>Ag>NiAu>Sn>OSP</i>	<i>Ag=NiAu=Sn>OSP</i>
<i>Sn0,7Cu</i>	<i>Sn>NiAu>Ag>OSP</i>	<i>NiAu>Sn=Ag>OSP</i>

* Лучшее > хуже

В бессвинцовом процессе флюс должен обеспечить смачиваемость наиболее трудно смачиваемых припоев и металлических поверхностей контактных площадок и компонентов, при более высокой температуре, поэтому его активность должна быть выше. Более активный флюс уменьшает число оксидов и улучшает смачиваемость. Для улучшения смачивания бессвинцовыми припоями рекомендуется 10%-ный перегрев выше точки плавления припоя [288].

Одним из перспективных направлений улучшения качества функциональных гальванических покрытий является осаждение их на периодическом токе, что 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, которые ускоряют кинетику осаждения и способствуют росту зародышеобразования ядер;
- наличие времени выключения тока положительно влияет на протекающие процессы адсорбции и десорбции, а также рекристаллизации осадка.

Новые возможности формирования функциональных свойств гальванических покрытий дают методы нестационарного электролиза: чередование импульсного, реверсного и асимметричного переменного тока, что позволяет при высокой производительности процесса электролиза получать покрытия с мелкозернистой структурой, повышенной износо- и коррозионной стойкостью при малой толщине и хорошую паяемость покрытий [289].

8.5 Механизмы образования сварных соединений

Одним из наиболее распространенных способов электрического соединения между контактными площадками кристалла и выводами корпуса, имеющими функциональные покрытия, является соединение с помощью проволочных выводов. Проволочный монтаж остается одним из основных методов сборки ИС, что объясняется высокой автоматизацией процесса, универсальностью по отношению к различным технологическим вариантам производства и геометрическими размерами ИС. Прогресс в развитии методов формирования межсоединений в изделиях интегральной электроники позволил существенно снизить трудоемкость этих операций и добиться заметных успехов на пути к их полной автоматизации. Однако трудоемкость операций формирования межсоединений остается определяющей в процессе производства изделий микроэлектроники и для разных типов приборов составляет от 30 до 60 % всей трудоемкости сборки. При этом на долю разрушения межсоединений приходится значительный процент отказов микросхем в процессе эксплуатации.

В настоящее время применяются следующие технологические процессы формирования межсоединений: соединение проволокой; на ленточных носителях и сборка методом перевернутого кристалла. Среди основных методов подсоединения проволочных выводов, таких как: термокомпрессионная сварка (ТКС), термозвуковая сварка (ТЗС), ультразвуковая сварка (УЗС), сварка расщепленным электродом, сварка косвенным импульсным нагревом наиболее широкое распространение получили методы ТКС и ТЗС для золотой проволоки и УЗС для алюминиевой проволоки диаметром 20–60 мкм [290].

Процесс УЗ микросварки сопровождается введением механических колебаний УЗ частоты в зону контакта, что приводит к пластической деформации проволочного вывода, разрушению и удалению оксидных пленок с созданием атомно-чистых ювенильных поверхно-

стей, интенсифицирует процесс образования активных центров при формировании микросварного соединения без большой деформации проволоки и значительного нагрева. При ТЗ микросварке соединения формируют в результате совместного действия УЗ энергии, усилия нагружения инструмента и температуры нагрева до 200–220°C, что повышает воспроизводимость качества соединений, устраняет критичность к колебаниям свойств соединяемых материалов и их покрытий.

Сравнительный анализ качества микросварных соединений показал, что наибольший вклад в развитие дефектов контактного узла в виде локальных полей упругих напряжений вносит метод ТЗС золотой проволоки с ограниченным нагревом кристалла (200oC), при этом ширина поля напряжений по глубине 25 мкм составляет до 200 мкм. При ТЗС инструмент в холодном состоянии в момент касания с подложкой отводит тепло и снижает температуру в зоне сварки на 40–50oC. В условиях серийного производства это обстоятельство вынуждает технологов увеличивать при ТЗС или давление на инструмент, или температуру нагрева кристалла, или мощность УЗ генератора. Однако повышение температуры стола ограничивается, например, свойствами клея. Увеличение же амплитуды колебаний инструмента и давления на инструмент приводит к росту остаточных механических напряжений в областях кристалла, прилегающих к контактным площадкам.

На надежность микросварных соединений влияют: физико-механические свойства материала контактных площадок, функционального покрытия, геометрическая форма инструмента, активация зоны контакта при сварке. Акустические условия в зоне УЗ сварки в значительной степени зависят от морфологии покрытий контактных площадок. Важное значение имеют такие характеристики покрытий контактных площадок, как величина зерна, пористость, концентрация неметаллических примесей, микрогеометрия поверхности. Для образования прочного и надежного микросварного соединения требуется поверхность покрытия контактных площадок с малой высотой микронеровностей и возможно, меньшим значением внутренних напряжений.

Получение надежных микросварных соединений проволочных выводов с контактными площадками кристаллов и корпусов интегральных схем может быть достигнуто путем решения взаимосвязанных проблем: обеспечения заданного микрорельефа и требуемых физико-механических свойств покрытия, а также активации процесса сварки проволочных выводов.

Термокомпрессионная сварка (ТКС) – это метод соединения металлов в твердом состоянии при контролируемой ограниченной диффузии, относительно высоких удельных давлениях и нагреве до температуры ниже температуры образования эвтектики соединяемых материалов. Поскольку в обычных условиях реальные поверхности свариваемых материалов покрыты оксидными пленками, то образование прочного сварного соединения может произойти при условии деформации в зоне контактирования. Деформация может обеспечить механический контакт соединяемых материалов и разрушение адсорбированных поверхностных и оксидных пленок. При соприкосновении чистых поверхностей свариваемых элементов может произойти «схватывание». Области «схватывания» возникают на участках, где возможны взаимодействия между свободными элементами двух разнородных атомов и образование межатомной связи. Необходимая энергия для преодоления энергетического барьера поверхностных атомов и повышения их энергии до определенного уровня, при котором может произойти взаимодействие, вводится в результате пластической деформации и нагрева.

При деформации присоединяемого проводника в местах максимальных касательных напряжений возникают дислокации на контактных поверхностях тонкопленочных покрытий. Повышение плотности дислокации приводит к развитию участков «схватывания» и площади взаимодействия, однако увеличение температуры, давления и длительности процесса может вызвать образование дислокации в полупроводнике. Это явление нежелательно при сборке ИС и полупроводниковых приборов с небольшой глубиной залегания р–п перехода.

В качестве материалов выводов используются только высокопластичные металлы (алюминий, золото, серебро, медь), присоединение которых может осуществляться при температуре до 320°C, что несколько ниже температуры образования дислокации в полупроводниках (для кремния 450°C) [291].

Наиболее эффективным при термокомпрессии является одновременный нагрев прибора и инструмента, так как он позволяет обеспечить строгое поддержание температуры в зоне сварки. Установлено, что при температурах более 360°C разрушение оксидной пленки при сварке происходит с последующим образованием интерметаллических фаз, богатых золотом. Последние имеют плохую адгезию с поверхностью оксида кремния, вызывают хрупкость соединения и снижают надежность контактов. Диффузионные процессы при обра-

зовании интерметаллических соединений способствуют появлению трещин и пор в контакте, образованию тройной эвтектики Si–Al–Au с невысокой температурой плавления. Избежать этого можно, применив однородные материалы, например Al–Al.

При термокомпрессии «внахлестку» капилляр с усилием около 25 г прижимает золотую проволоку к нагретой до 3000С контактной площадке кристалла на подложке. После приварки проволоки к внешнему выводу корпуса происходит ее отрезание с одновременным формированием «сапожка» для следующего присоединения. Метод применяют в ИС, где требуется присоединение проволоки к нескольким контактными площадкам без ее обрыва.

Общим недостатком метода является то, что он не рекомендуется для приварки плоских проводников, так как при их деформации мало течение металла в направлении плоскости контакта, что затрудняет образование соединений. Разновидности термокомпрессии приведены на рис. 8.12.

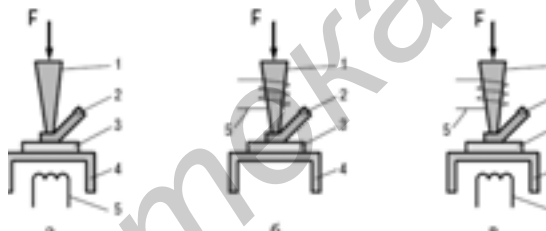


Рис. 8.12. Разновидности термокомпрессии в зависимости от способа нагрева: а – столика, б – рабочего инструмента, в – столика и инструмента, 1 – рабочий инструмент, 2 – вывод, 3 – монтажная подложка; 4 – столик; 5 – нагреватель

Сварка давлением с импульсным косвенным нагревом находит применение для сборки микросхем. Столик установки, где крепится микросхема, подогревается от 50 до 300°С. Сварочный электрод разогревается до 600°С. Используется два электрода: один служит для присоединения проводника к контактной площадке микросхемы, второй – к внешним выводам корпуса. Длительность теплового импульса 0,3–3,0 с. Преимущество способа состоит в том, что он исключает нагрев изделия до температуры плавления эвтектики золото-кремний, применяемой для пайки кристалла ИС к корпусу [292].

При сварке расщепленным электродом проводник прижимается к контактной площадке двумя электродами, расположенными с небольшим (0,1–3,0 мм) зазором друг от друга. При приложении напряжения

к электродам происходит локальный нагрев проводника в месте контакта. Этот способ чаще всего применяется для присоединения плоских ленточных выводов к пленкам на подложках.

Ультразвуковая сварка (УЗС) – это метод соединения металлов в твердом состоянии, отличающийся от других видов сварки способом введения энергии в зону сварки. Сближение свариваемых изделий и образование соединения происходит при пластической деформации материалов от совместного воздействия усилия напряжения и тепловой энергии за счет процессов трения и воздействия на материалы УЗ полем частотой, как правило, 66 ± 10 % кГц для микросварки. Этот метод наиболее перспективен при выполнении технологических операций сборки различных типов полупроводниковых приборов алюминиевой проволокой. Достоинства УЗС: возможность соединения широкой номенклатуры материалов; получение соединений материалов с окисленными поверхностями.

При УЗ сварке в то время как проволока находится под нагрузкой, механическое перемещение, или вибрация инструмента вызывает скачок уплотнения на алюминиевой контактной площадке (рис. 8.13). Распространение волнового фронта по проволоке обуславливает образование волнистой структуры посредством воздействия напряжения сдвига в алюминиевой контактной площадке перпендикулярно направлению вибраций. До начала движения волнового фронта УЗ энергия поглощается проволокой, при этом последняя размягчается и под действием нагрузки течет, разрывая поверхностный окисел и оставляя незащищенной свежую поверхность проволоки и контактной площадки. Эта свежая незащищенная поверхность металла быстро сваривается. Соединение образуется в тороидальной области вокруг центра контактной площадки и проволоки внутри области волнистой структуры.

Поскольку проволока размягчается и деформируется, вертикальное напряжение уменьшается во времени. В то же время вибрирующее воздействие инструмента для УЗ сварки вызывает появление горизонтального напряжения. При большой величине вертикального напряжения соединение не происходит, так как сдержано боковое движение. При среднем вертикальном напряжении происходит соединение, и свариваемая область растёт со временем, так как вертикальное напряжение уменьшается. Поскольку проволока размягчается и деформируется, вертикальное напряжение уменьшается во времени. В то же время вибрирующее воздействие инструмента для УЗ сварки вызывает появление горизонтального напряжения.

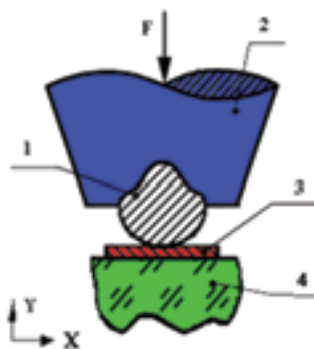


Рис. 8.13. Схема УЗ сварки: 1– проволока; 2– сварочный инструмент; 3 –контактная площадка; 4 – кристалл

При большой величине вертикального напряжения соединения произойти не может, так как сдержано боковое движение. При среднем вертикальном напряжении происходит соединение, и свариваемая область растет со временем, так как вертикальное напряжение уменьшается.

Взаимодействие золота с алюминием во время соединения золотой проволокой широко исследовано, особенно для процесса термокомпрессионной сварки, где происходит значительный рост образования интерметаллических соединений. При сварке обычно обнаруживается пурпурная интерметаллическая фаза $AuAl_2$, называемая «пурпурной чумой». Ранее считали, что эта фаза является неустойчивой и может привести к хрупкому разрушению свариваемой проволоки. Хотя до сих пор существуют противоречивые мнения о скорости роста возможных интерметаллических соединений и роли ускорителей этого роста (кроме температуры), полагают, что хрупкость соединения вызвана объединением вакансий в полостях, известных как полости Киркендала, вдоль линии сварки. Генерирование вакансий происходит из-за разной скорости диффузии алюминия в золото и наоборот.

Образование сварного соединения определяется, с одной стороны, колебательной скоростью, силой сварочного наконечника и временем сварки. С другой стороны, механизм сварки определяется свойствами свариваемых металлов и поверхностных пленок. Ввод энергии ультразвука в сопряженные на малом участке металлы вызывает повышение температуры в зоне их контакта, растрескивание твердых и выгорание жировых пленок, пластическое деформирование материала, интенсивную диффузию, рекристаллизацию, плавление и другие явления.

Наиболее существенным условием свариваемости металлов в твердом состоянии является разница в атомных диаметрах свариваемых металлов, которая не должна превышать 15–18 %. При различии диаметров от 19 до 44 % схватывания металлов не происходит. Предельная величина относительной разности диаметров совпадает с условием существования твердых растворов металлов, что дает возможность установить свариваемость из фазовой диаграммы данной пары металлов. Металлы свариваются в случае полной или ограниченной растворимости в твердом состоянии [293].

Сварка возможна и при отсутствии растворимости, если удастся подобрать третий растворяющийся металл, который наносится на один из свариваемых металлов. В общем случае ровные и чистые контактные поверхности свариваются лучше. И, наоборот, грубая механическая обработка свариваемых поверхностей, наличие различных поверхностных пленок, плакирование, как правило, ухудшают свариваемость металлов, а в ряде случаев и исключает её. Благоприятными условиями схватывания является совпадение зерен с близкой кристаллографической ориентацией.

Процесс УЗС в технологическом плане обусловлен параметрами режима сварки: мощностью колебательной системы, контактным давлением, амплитудой колебаний сварочного наконечника и временем сварки. Он сопровождается увеличением температуры в зоне сварки до 190 °С при усилии сжатия до 2,0–2,5 Н. Это подтверждает предположение о том, что источником тепла при УЗС является трение между свариваемыми металлами при их относительном перемещении.

Термозвуковая сварка (ТЗС) находит все возрастающее применение при сборке изделий микроэлектроники, поскольку соединения формируются в результате совместного действия температуры, энергии УЗ колебаний сварочного инструмента и усилия нагружения инструмента. Данный способ сварки как бы объединяет отдельные качества ТЗС и УЗС и дает хорошие соединения при существенном смягчении режимов сварки, прежде всего температуры. ТЗС используется в первую очередь при автоматизированной сборке приборов, критичных к температурам выше 200–250 °С. К таким относятся быстродействующие приборы на арсениде галлия, заказные БИС и СБИС. Применим этот способ сварки и для сборки толстопленочных ГИС. Качественные, устойчивые к повышенным температурам (150 °С, 3000 ч) и термоциклированию (100 циклов; –55...+150 °С) соединения золотой проволоки с медными печатными проводниками

получаются при температуре подложки 105–200°C. ТЗС широко применяют для сборки ИС и БИС массовых серий с целью смягчения режимов и снижения критичности сварочного процесса к колебаниям качества соединяемых материалов [294].

Процесс ТЗС включает следующие этапы: формирование шарика, контактирование и предварительная деформация, УЗ и термическое воздействие. Процесс ТЗС способом «шарик-клин» начинается с формирования шарика, который образуется в результате расплавления проволоки искровым разрядом между электродом разрядника и концом проволоки (рис. 8.14).

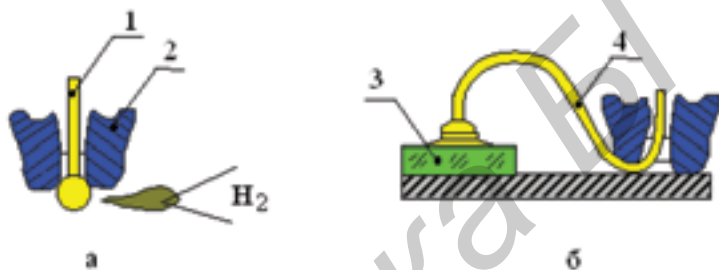


Рис. 8.14. Термозвуковая сварка золотой проволоки методом шарика – клина: а – образование шарика с помощью водородной микрогорелки; б – соединение с кристаллом: 1– проволока, 2– капилляр, 3– кристалл, 4– петля

При подаче высоковольтного маломощного импульса напряжением порядка 4 кВ на электрод разрядника между проволокой и электродом возникает искровой разряд. Температура возникающей плазмы вокруг проволоки достигает температуры плавления золотой проволоки (~1063°C) при токе разряда до 40 мА. При расплавлении конца проволоки силы поверхностного натяжения образуют шарик. Технически проще подавать на электрод положительный потенциал по отношению к проволоке (при этом она заземлена), поскольку катод при разряде всегда более «горячий». При таком способе ток разряда достигает в импульсе 10–15 мА, причем желательно, чтобы форма тока была спадающей, в противном случае возникает асимметрия образованных шариков относительно оси проволоки.

8.6 Методы оценки свариваемости покрытий

Соединения в полупроводниковых приборах и ИС должны удовлетворять следующим требованиям: прочность должна быть близка к прочности соединяемых элементов микросхем; омическое сопротивление должно быть минимальным; основные параметры процесса (температура нагрева, удельное давление и длительность выдержки) должны быть минимально возможными, с тем, чтобы не повреждались элементы схемы. Помимо прочности соединения необходимо обеспечить высокие электрофизические свойства контакта. Выбор оптимального режима микросварки обычно ограничен допустимым термическим и механическим воздействием. В решении этой задачи роль микросварки очень велика, так как современные способы позволяют варьировать термические и механические параметры в широких пределах.

Для выборочной оценки качества соединений и для оценки свариваемости функциональных гальванических покрытий применяют разрушающий метод контроля соединений. При этом методе осуществляют натяжение вывода под определенным углом к плоскости контактной площадке до разрушения микросоединения. Качественным считается микросоединение, при котором после разрушения точка сварки остается на контактной площадке кристалла/корпуса. Однако данный метод не дает точной количественной оценки прочности соединения.

Для оценки качества (прочности) сварных соединений тонких проводников с пленками на плоских подложках применяют испытания на растяжение двумя способами: на отрыв под углом 30, 45, 90 или 180° к поверхности подложки и на срез параллельно поверхности подложки (рис. 8.15). При испытаниях на отрыв оцениваются физические свойства соединений и их чувствительность к надрыву. При испытаниях на срез в первую очередь оценивается степень снижения прочности за счет уменьшения сечения проводника в месте сварки.

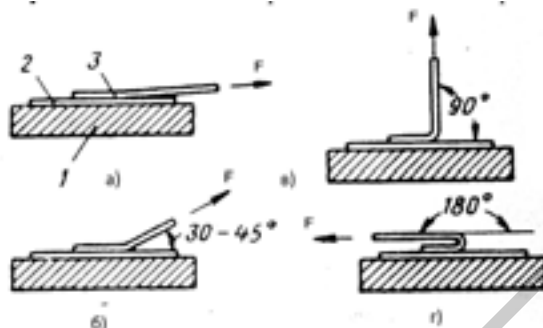


Рис. 8.15. Схемы испытаний на прочность соединений проводников с плоскими подложками: а – испытания на срез под углом 0° ; б-г – испытания на отрыв под углом 30 , 45 , 90 и 180° соответственно, 1 – подложка тонкопленочной схемы; 2 – функциональное покрытие; 3 – приваренный проводник

Однако даже при этой схеме испытания разрушение может произойти по сварному соединению при малой площади сварной точки или плохом сцеплении проводника с пленкой. Поэтому принято считать, что прочность соединения на срез должна быть не менее 70% от прочности привариваемого проводника на растяжение при условии разрушения его вблизи сварной точки [295].

К неразрушающим методам контроля свариваемости, применяемых при 100 %-ной оценке качества микросоединений, относят следующие: обдув струей газа под давлением, ультразвуковой резонансный контроль, электромагнитный метод, контроль тепловых параметров зоны соединения и др. Некоторые из дефектов (отклонение геометрических размеров микросоединений, плохое совмещение проволоки с контактными площадками кристалла или корпуса, чрезмерное натяжение или провисание проволоки) обнаруживают визуальным контролем с помощью микроскопов.

Контролировать качество микросоединения можно по топографии его поверхности. Однако для исследования формы сварного соединения (отношение диаметра привариваемой проволоки к минимальной высоте ее деформированной части) необходимо использование растрового электронного микроскопа.

Золото и алюминий имеют хорошую взаимную свариваемость при отсутствии толстых оксидных пленок на алюминии. Однако получаемые сварные соединения термодинамически неустойчивы из-за образования в контакте этих металлов низкотемпературных интерметаллических соединений. Последние появляются уже в процессе

формирования сварного соединения как при ультразвуковой УЗ) и термозвуковой микросварке и продолжают расти при повышенной температуре при технологических испытаниях.

Образование интерметаллических соединений в контактах золота с алюминием происходит уже при температуре 100 °С. В начальный момент времени образуются кристаллы Au_2Al , позже появляется фаза $AuAl_2$, а при дальнейшей выдержке фаза Au_2Al уменьшается, пока в образце не остаются кристаллы пурпурного цвета $AuAl_2$. Процесс завершается более чем за 150 ч. Пурпурный цвет соединений золота с алюминием связан с образованием исключительно фазы $AuAl_2$. В результате взаимодействия контактирующих пленок золота и алюминия при температуре 150 °С и выше при соотношении толщин $\delta Au/\delta Al = 3$ кристаллов «пурпурной чумы» не обнаружено [296].

Разработана методика оценки свариваемости функциональных покрытий по критерию механической прочности микросварных соединений, которая отличается более высокой точностью и воспроизводимостью вследствие автоматизированного перемещения захвата микросоединения электромагнитом со скоростью 5–25 сН/с (рис. 8.16), преобразования механического усилия в электрический сигнал и далее в цифровую форму с выводом информации на цифровое индикаторное устройство с основной погрешностью измерений – не более $\pm 1,5\%$.

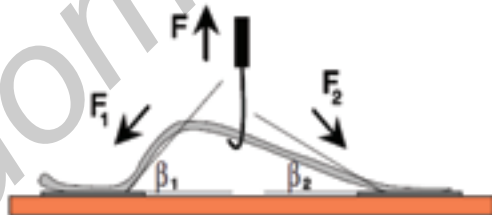


Рис. 8.16. Схема испытаний на прочность тянущим усилием

Устройство включает столик 1, на котором закрепляется образец платы 2 с исследуемым покрытием (рис. 8.17). Проволочная петля 3 с помощью захвата присоединялась к датчику 4, который электромагнитом поднимается вверх. Сигнал с датчика преобразуется в цифровую форму с помощью АЦП 5, подается на вход измерительного устройства 6 и далее на цифровой индикатор 7. С помощью манипулятора 8 перемещают столик 1 относительно захвата. Устройство

обеспечивает контроль прочности микросоединений, выполненных по гальваническим покрытиям, в диапазонах: 0,05–10 сН, 0,1–20 сН и 0,2–50 сН.

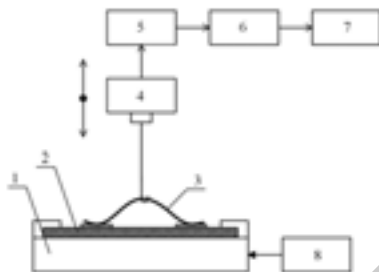


Рис. 8.17. Схема устройства контроля прочности микросварных соединений

Для повышения прочности и воспроизводимости межсоединений в ИС применены способы активации УЗ микросварки путем пропускания импульса постоянного тока в момент сварки либо инфракрасным (ИК) излучением. Активация импульсами ИК излучения интенсивностью $(2-5) \cdot 10^4$ Вт/м² позволяет осуществить термозвуковую сварку соединений, снижает до минимума эффект проскальзывания проволочного вывода и приводит к увеличению фактической площади соединения. Разработан процесс УЗ микросварки, включающий приложение к соединяемым элементам внешнего статического давления, подачу в зону сварки УЗ колебаний и нагрев элементов импульсами некогерентного ИК излучения в течение цикла сварки всех выводов ИС [297]. Схема устройства (рис. 8.18) содержит систему крепления 3, пьезоэлектрический преобразователь 4, волновод 5, сварочный капилляр 6, генератор УЗ колебаний 7, блоки питания 8 и управления 9, источник ИК излучения 10.

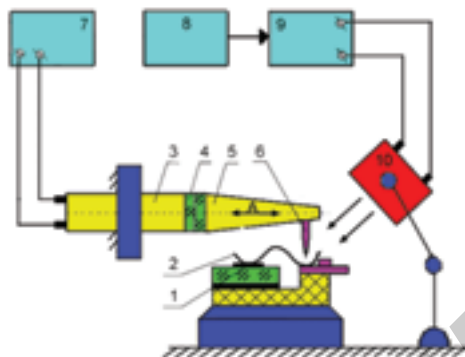


Рис. 8.18. Схема УЗ микросварки с ИК активацией

При сварке проволочного вывода 2 с контактной площадкой 1 ИС статическое давление прилагали к сварочному капилляру для деформации вывода в процессе сварки. Проволочный вывод и контактные площадки нагревали импульсами ИК излучения от ИК-лампы, закрепленной в фокусе параболического рефлектора, при амплитудах напряжения 20–30 В. Формирование амплитуд и длительности импульсов, а также управление процессом УЗС осуществлялось по программе.

Пределы регулирования температурно-временных параметров устройства зависят от качества оптической системы, типа лампы, материала рефлектора. Применение линзового кварцевого конденсора для лампы КГМ мощностью 150 Вт повысило температуру в центре фокального пятна почти в 2 раза и она достигла 400°C. Скорость роста температуры на начальном участке зависит от напряжения питания ИК лампы, так при 10 В она равна 20°C/с, при 16 В - 30° C/с, при 22 В - 50° C/с. С увеличением времени активации скорость нарастания уменьшается и после 15 с не превышала 5°C/с (рис. 8.19).

Для повышения качества и надёжности микросварных соединений в процессе УЗ микросварки корпусов ИС, не содержащих драгоценных металлов, пропускали электрический ток через оба соединяемых элемента в направлении, обеспечивающем электроперенос диффузионно-подвижного металла в соединении [298]. Реализация предложенного способа осуществлена по схеме, приведённой на рис. 8.20. Схема устройства содержит систему крепления 3, пьезоэлектрический преобразователь 4, волновод 5, сварочный капилляр 6, генератор УЗ колебаний 7, блоки питания 8, управления 9, устройство токовой активации 10.

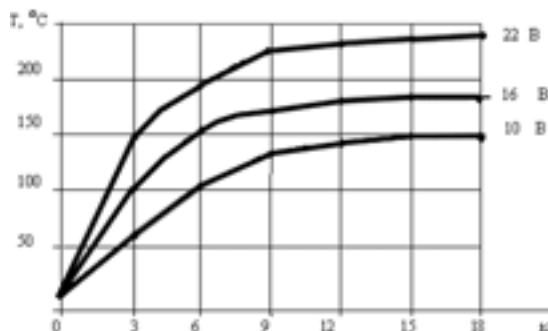


Рис. 8.19. Зависимости температуры активации от времени и напряжения питания ИК нагревателя

При микросварке алюминиевой проволоки 2 к контактной площадке 1 корпуса ИМС один из полюсов блока токовой активации подавался на акустический трансформатор УЗ технологической системы, а другой подключался к выводной рамке. Внешний вид устройства токовой активации и микропроволочных соединений приведен на рис.8.21. При токовой активации процесса УЗ микросварки прочность контактных соединений увеличивается до 12–15 сН при производительности 14000–15000 соедин./час. Длительность импульса тока составляла 30–60 мс. Поскольку в соединении Al-Ni алюминий обладает большим коэффициентом диффузии, чем никель, то создание постоянного электрического тока через соединение стимулирует процесс диффузионного взаимодействия в процессе микросварки [299].

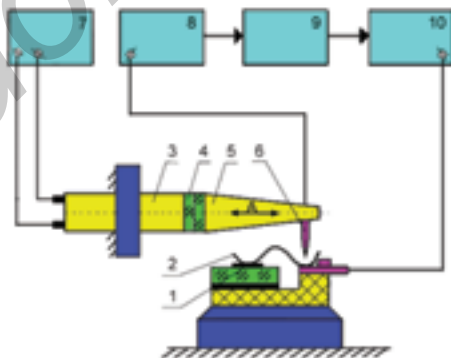


Рис. 8.20. Схема УЗ микросварки с токовой активацией



Рис. 8.21. Устройство токовой активации УЗ микросварки

Лазерная активация соединений до температуры, не превышающей температуру рекристаллизации соединяемых материалов, усиливает диффузионное взаимодействие материалов проволоки и контактной площадки в процессе сварки, что увеличивает прочность микросварных соединений и повышает надежность изделий.

При сварке проволочного вывода 2 с контактной площадкой 1 внешнее статическое давление F прилагают к сварочному капилляру 6 для деформации вывода в процессе сварки (рис. 8.22). Ультразвуковые колебания от генератора 7 через систему крепления 3 подаются на пьезоэлектрический преобразователь 4, возбуждая в волноводе 5 продольные механические колебания. Подогрев проволочного вывода и контактной площадки осуществляют импульсами лазерного излучения от оптического квантового генератора 9. В качестве источника оптического излучения применен квантовый генератор на алюмо-итриевом гранате с неодимом с длиной волны 1,06 мкм, длительности импульсов 0,2 мс и частотой следования 1-50 Гц. Для накачки активного элемента используется ИК лампа мощностью 2 кВт. Лазерный луч с помощью оптической системы 10 фокусируется в пятно и направляется под углом α к вертикали в зону сварки, которая проходит через ось сварочного капилляра. Управление работой УЗ генератора по перестраиваемой программе и оптического квантового генератора осуществляется блоком управления 8 [300].

Подогрев соединяемых элементов в момент сварки импульсами лазерного излучения в диапазоне 0,5-1,06 мкм, с частотой следования 20-30 Гц и энергией импульса 0,75-1,5 Дж, формируемого при амплитудах напряжения источника питания до 900 В, снижает до минимума эффект проскальзывания проволочного вывода, увеличивает его пластичность и степень деформации, что приводит к повышению фактической площади контакта вывода с контактной площадкой.

Длина волны излучения 1,06 мкм выбирается из соображений большего поглощения излучения материалом контактной площадки.

Использование излучения газового лазера на CO_2 с длиной волны 10,6 мкм не эффективно ввиду высокого коэффициента отражения излучения.

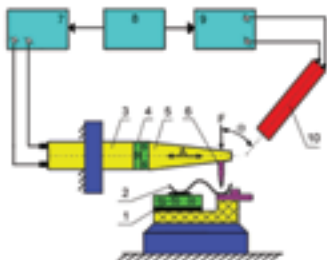


Рис. 8.22. Схема активации УЗС лазерным излучением

Выбор энергии импульсов 0,75-1,5 Дж и частоты 20-30 Гц обусловлен необходимостью обеспечения средней мощности в диапазоне 15-30 Вт и достижения оптимальной температуры нагрева соединяемых элементов. При данных параметрах температура 220°C при диаметре пятна излучения до 1 мм достигается за 0,1 с. При увеличении мощности качество соединений ухудшается в виду значительного утонения проволоки, а при уменьшении - нагрев недостаточен для увеличения ее пластичности.

Выбор угла наклона луча излучения 30-45° к вертикали в зону сварки обусловлен необходимостью эффективного нагрева контактной площадки в процессе сварки. При угле меньше 30° часть лазерного излучения будет экранирована сварочным капилляром. При угле больше 45° пятно нагрева увеличится, а средняя мощность уменьшится.

Алюминиевую проволоку марки А999К09 толщиной 35 мкм разваривали на контактные площадки кристалла и траверсы корпуса с гальваническим покрытием 3-5 мкм. В качестве покрытий применялись *Ni-B* и *Ag*. Разварку вели на полуавтомате ЭМ-4020 при мощности УЗ колебаний 0,1-0,3 Вт, частоте 66 кГц, времени сварки 0,15-0,25 с, внешней статической нагрузке 20-40 сН. Прочность соединения на отрыв измеряли на установке 12МПО-1 с цифровой фиксацией результатов при скорости нагружения до 10 сН/с и точности измерения $\pm 0,1$ сН.

Исследованы зависимости прочности микросварных соединений, сформированные УЗ микросваркой по гальваническим покрытиям *Ni-B* и *Ag* контактных площадок ленточного носителя от температуры ИК излучения (рис. 8.23). Прочность микросварных соединений

увеличивается при росте температуры ИК активации и достигает максимума при 200°C, так как при повышении температуры увеличивается степень обжата выводов на 15-20%. При дальнейшем увеличении температуры ИК активации происходит значительное утонение микропровода вследствие пластической деформации вплоть до ее разрыва и поэтому прочность соединения уменьшается. Прочность микросварных соединений по покрытию *Ag* значительно выше, чем по покрытию *Ni-B*, так как *Ni-B* характеризуется более высокой микротвердостью [301].

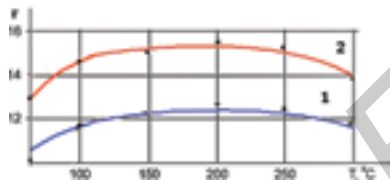


Рис. 8.23. Зависимости прочности микросварных соединений от температуры ИК активации для покрытий *Ni-B* (1) и *Ag* (2)

С ростом величины тока прочность микросварных соединений увеличивается и достигает максимума при 20-30 мА. При дальнейшем увеличении тока происходит пережигание микропровода, что приводит к уменьшению прочности соединения. Гистограммы прочности соединений по покрытию *Ni-B* при различных методах активации приведены на рис. 8.24.

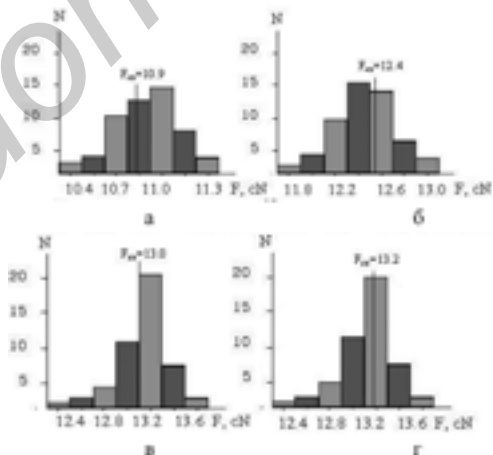


Рис. 8.24. Гистограммы прочности микросварных соединений: а- без активации, б-с токовой, в- с ИК, г - с лазерной активацией

Анализ гистограмм прочности показал, что нагрев ИК излучением увеличил прочность соединений на 20%, а токовая активация на 15%. Воспроизводимость результатов и их однородность выше при ИК активации. При активации УЗ микросварки энергию лазерного излучения варьировали в пределах 0,75-1,5 Дж, а частоту следования выбирали равной 25 Гц (табл. 8.15).

Таблица 8.15 – Параметры микросварных соединений

Энергия излучения, Дж	Прочность соединений на отрыв, сН	
	<i>Ni-B</i>	<i>Ag</i>
0,60	14,2	16,3
0,75	16,4	18,9
0,90	16,7	19,6
1,05	16,8	20,0
1,20	16,5	19,4
1,35	16,3	19,3
1,50	15,9	18,9
1,65	13,8	15,7

Параметры микросварных соединений для различных методов активации приведены в табл. 8.15.

Таблица 8.15 – Параметры микросварных соединений для различных видов активации микросварки

Вид активации сварки	Ширина сварной точки, мкм	Степень обжатия по высоте	Средняя прочность соединения, г
УЗС	80	0,72	10,9
УЗС + токовая	75	0,77	12,4
УЗС + ИК 1500С	73	0,86	12,8
УЗС + ИК 2000С	75	0,88	13,2
УЗС + ИК 2500С	80	0,93	13,5
УЗС + лазер	80	0,92	13,0

Анализ полученных данных показывает, что активация импульсами тока увеличивает степень обжатия на 5-10%, а ИК и лазерным излучением - на 15 – 20%, при этом прочность соединений возрастает на 15% и на 20% соответственно.