

## КОНТРОЛЬ ПОКРЫТИЯ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

А.А. Нестер

УДК 621.317

### РЕФЕРАТ

*ОЛОВЯНОЕ ПОКРЫТИЕ, ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЯ*

*В статье приводятся данные исследований, направленные на определение толщины покрытий, которые могут ускорить проведение испытаний в процессах травления плат методом, отличающимся от применяемого капельного.*

*Метод можно применять в условиях автоматизированного производства, позволяющего резко увеличить продуктивность и качество печатных плат.*

### ABSTRACT

*TIN COVER, CHRONOAMPEROMETRY, DESSOLVING POTENTIAL, POLARIZING DEPENDENCE*

*The article presents research data for determining of coating thickness. It can speed up the testing process during the etching of circuit boards using method which differs from dripping one.*

*The method can be used in automated industrial process. It can dramatically increase the productivity and quality of circuit boards.*

### ВСТУПЛЕНИЕ

Восстановление водных растворов травления печатных плат является одной из главных задач в создании процессов многократного использования водных ресурсов. Проходя активной частью технологического процесса травления печатных плат, водный раствор насыщается соединениями меди, способными загрязнять значительные объемы воды, ведет к усиленной эксплуатации очистных сооружений предприятия, увеличению стоков на городские очистные системы. Это требует значительных финансовых затрат, человеческих ресурсов на обеспечение всего комплекса работ с нейтрализацией отработанных продуктов травления и утилизацию отходов. Однако и этот перечень работ не спасает окружающую среду от загрязнения.

Для уменьшения экономических затрат, уменьшения затрат воды на технологические нужды процесса травления печатных плат необходимо создание циклов повторного использования водных ресурсов с выделением и утилизацией меди или повторным ее использованием для нанесения на платы [1, 2]. Это требует автоматического системного оборудования, в котором для контроля покрытий используются методы, имеющие высокую точность и освобождающие персонал от рутинной ручной работы.

### АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Анализ патентной и научно-технической литературы показал, что вопросами измерения и создания приборов вплотную не занимаются. Современные исследователи не уделяют надлежащего внимания рассмотрению и созданию аппаратов, которые бы учитывали вопросы автоматизации в аппаратах восстановления водных растворов, их повторного использования [3].

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В наше время высоких технологий и широкого загрязнения окружающей среды все сильнее стоит вопрос создания замкнутых систем водоснабжения с повторным использованием водных растворов и сточных вод предприятий.

Современное производство с его динамическими изменениями нуждается в автоматизированных технологиях производства в том числе и очистки гальваносток для обеспечения автоматического регулирования подачи воды, водных растворов согласно технологическому процессу.

Для защиты дорожек печатных плат и для лучшей возможности пайки в промышленности очень широко применяется олово. Олово является одним из наиболее часто применяемых элементов для пайки печатных плат, который сохраняет при этом свойства к защите и пайки даже после длительного хранения, особенно,

если это олово легировано висмутом в незначительном количестве (0,3...5 %) [4].

В то же время для определения толщины металлического покрытия в цехах по производству печатных плат и в гальванических производствах практически единым методом есть капельный, рекомендованный ГОСТ 9.302–79.

Минимальная толщина покрытия, которая может быть вымерена капельным методом, составляет 0,265 мкм. Это значительно ограничивает его возможности при измерении толщины оловянных покрытий, нанесенных химически, так как их толщины редко превышают 1,0 – 1,5 мкм. Относительная погрешность метода при этом составляет  $\approx 30$  %. Кроме того, капельный метод измерения толщины металлических покрытий не может быть использован для автоматического контроля в системах автоматизированного производства и управлении технологическим процессом.

А это является важным при изготовлении печатных плат с восстановлением и повторным использованием водных растворов где необходимы быстрые и надежные методы определения характеристик.

К сожалению, на сегодня отсутствуют современные, надежные и в тот же время быстрые методы, которые могли бы быть использованы в автоматизированном производстве.

Взвесив всё вышеуказанное, а также отсутствие исследований в этом направлении как в Украине, так и за ее пределами, были рассмотрены все возможные варианты, которые могли бы ускорить технологические операции. Оказалось, что перспективными в этом отношении могут быть электрохимические методы (электрохимические методы определения толщины металлических покрытий хронопотенциометрия, хроновольтамперометрия, хроноамперометрия в ряде случаев могут конкурировать с традиционными химическими методами), которые имеют высокую точность и пригодны для использования в системах автоматического управления [5]. Поэтому в данной работе проведены исследования и предложена методика хроновольтамперометрического и хроноамперометрического измерения толщины оловянных покрытий на меди.

#### ИЗЛОЖЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

Поляризационные измерения проводились с помощью двухкоординатного потенциометра

ПДГ14-002 и потенциостата П-5827М. Оловянные покрытия наносились химическим методом в растворе, рекомендованном ГОСТ 9.047–75, на медные образцы поверхностью  $1 \text{ см}^2$ , изготовленные из фольги М1 толщиной 50 мкм. Для исследования использовали реактивы марок «хч» и «чда». Растворы готовились на дистиллированной воде. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод.

При использовании методов хроновольтамперометрии были выполнены исследования, которые позволили иметь представления о некоторых процессах. Так, анодные потенциодинамические кривые, снятые на предварительно луженых медных образцах, имели два четко выраженных максимума тока, разделенных областью полной пассивации электрода. Первый подъем тока наблюдался при потенциалах более позитивных  $-0,45 \text{ В}$ . Начало второго подъема тока отвечало потенциалу  $-0,1 \text{ В}$ .

Для идентификации максимумов тока в тех же условиях были сняты поляризационные кривые на монолитном оловянном и медном электродах при  $U = 20 \text{ мВ/с}$  и  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ . При этих исследованиях раствор отвечал составу:  $80 \text{ г/л NaCl} + 16 \text{ мл/л HCl}$ .

Поляризационная зависимость, снятая на медном электроде, практически целиком совпала со вторым пиком тока, полученном на луженом медном образце. Из этого был сделан вывод о том, что природа второго максимума тока обусловлена окислением металлической меди к одновалентному состоянию с переходом ее в хлоридные комплексы вида  $\text{CuCl}_2^-$ . Монолитное олово во всей исследованной области потенциалов растворялось без любых кинетических затруднений (рис. 1 – 3), на соответствующей поляризационной кривой область пассивации электрода была отсутствующей.

Подобное расхождение в характере поляризационных кривых вызвано не пассивацией электрода, а полным растворением оловянного покрытия на предварительно луженых образцах к достижению потенциала начала растворения меди. Поэтому количество электричества, которое пошло на растворение олова, пропорционально плоскости под первым пиком тока на кривых (поляризационных зависимостях) и должно определяться массой и соответственно толщиной покрытия.

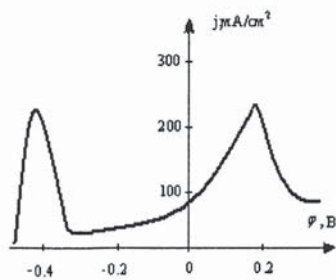


Рисунок 1 – Поляризационная зависимость при электроде из меди, покрытой оловом

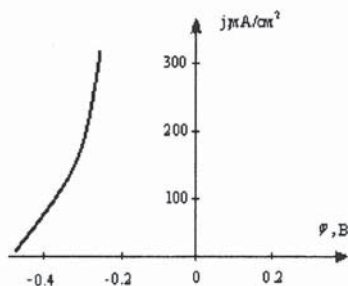


Рисунок 2 – Поляризационная зависимость при электроде из олова

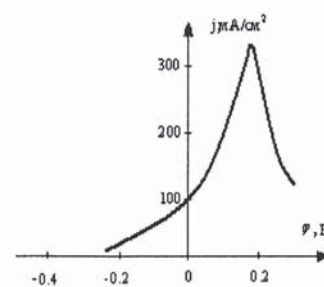


Рисунок 3 – Поляризационная зависимость при электроде из меди

Измерения зависимости плотности тока растворения олова от времени при разных скоростях развертывания потенциала показали, что с увеличением скорости развертывания высота пика тока возрастала, продолжительность его снижалась, а площади, ограниченные кривой, сохранялись приблизительно постоянными.

Для более строгого установления взаимосвязи полноты растворения олова со скоростью развертывания потенциала был проведен корреляционный анализ с помощью следующих уравнений:

$$\tau_x = \sqrt{\frac{\sum x^2 i}{n}}, \quad \tau_y = \sqrt{\frac{\sum y^2 i}{n}},$$

$$r = \frac{\sum x_j \cdot y_j}{n \cdot \tau_x \cdot \tau_y}, \quad x - \bar{x} = r \frac{\tau_x}{\tau_y} (y - \bar{y}),$$

где  $x$  – толщина покрытия, мкм;  $y$  – скорость развертывания потенциала, мВ/с;  $\tau_x$ ,  $\tau_y$  – среднее квадратичное отклонение;  $r$  – коэффициент корреляции.

Результаты расчета здесь не представлены, но при указанных условиях были получены следующие значения величин:  $\tau_x = 0,004965$ ;  $r = 0,6358$ ;  $\tau_y = 27,5$ .

Коэффициент корреляции, равный 0,6358, указывает на некоторую зависимость полноты фиксации олова от скорости развертывания потенциала. Зависимость плотности тока растворения олова от времени при разных скоростях развертки потенциала имеет следующий вид:

$$\delta = 0,00235 + 1.155 \cdot 10^{-4} \cdot U.$$

Из уравнения вытекает, что в диапазоне скоростей развертывания потенциала от 5 до 80 мВ/с результаты измерений практически не зависят от избранной скорости развертывания. Свободный член в уравнении очевидно определяется условиями предыдущего лужения олова на образец и справедлив только в данном частном случае.

Экспериментальные данные зависимости средней толщины оловянного покрытия от скорости развертывания потенциала полностью не приведены, но составили следующие величины:

1.  $U = 80$ ,  $\delta = 0,106$ ;
2.  $U = 40$ ,  $\delta = 0,107$ ;
3.  $U = 20$ ,  $\delta = 0,096$ ;
4.  $U = 10$ ,  $\delta = 0,096$ ;
5.  $U = 5$ ,  $\delta = 0,103$ .

Зависимость определенной толщины покрытия от скорости развертывания потенциала представлена на рисунке 4, откуда видно, что результаты опыта и расчета целиком совпадают и составляют величину порядка 0,105 мкм. Итак, хроновольтамперометрия может определяться как метод определения толщины оловянных покрытий.

Однако условия измерения должны быть подобраны таким образом, чтобы олово растворялось целиком к достижению потенциала начала растворения материала подкладки. Последнее может создать определенные трудности при определении относительно больших толщин покрытия и привести к ошибкам. Указанное заставляет подумать о других исследованиях, которые бы могли быть применены в автоматических линиях. Одним из таких может стать хроноамперометрия.

Метод хроноамперометрии, то есть метод наложения на исследуемый образец постоянного потенциала и регистрации тока растворения

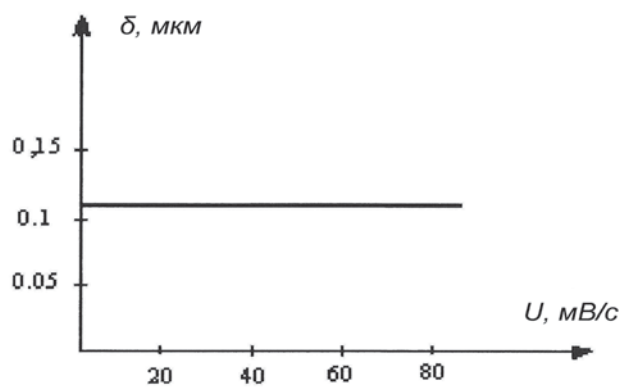


Рисунок 4 – Зависимость определенной толщины покрытия от скорости разворачивания потенциала

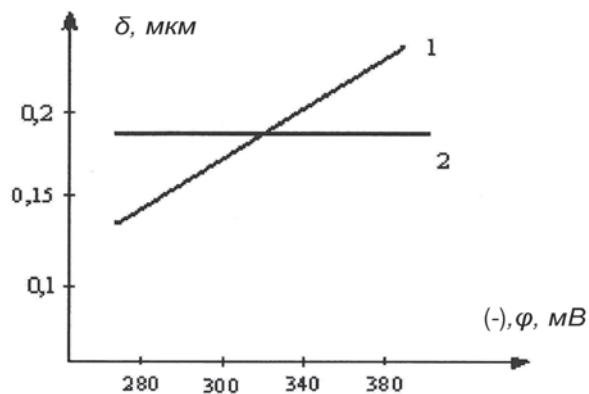


Рисунок 5 – Зависимость определенной толщины покрытия: 1 – от потенциала растворения; 2 – толщины покрытия, определенной весовым методом

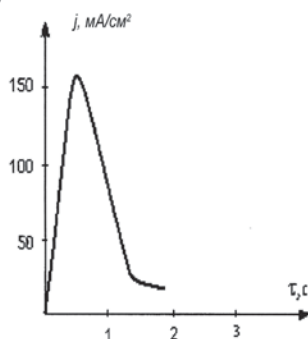


Рисунок 6 – Зависимость плотности тока растворения при потенциале -250 В

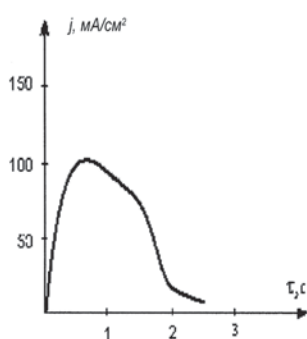


Рисунок 7 – Зависимость плотности тока растворения при потенциале -300 В

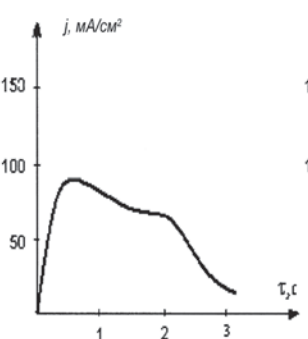


Рисунок 8 – Зависимость плотности тока растворения при потенциале -350 В

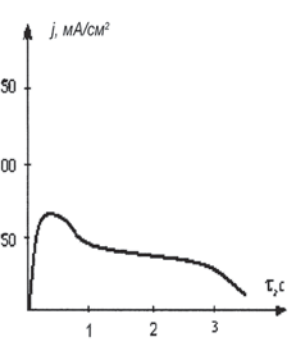


Рисунок 9 – Зависимость плотности тока растворения при потенциале -400 В

олова во времени, не имеет недостатков, присутствующих в хроновольтамперометрии, так как потенциал растворения постоянный и может быть выбран в области значений, в которых возможны только реакции растворения олова. Поэтому исходя из анализа поляризационных кривых была исследована область потенциалов от -0,45 до -0,25 В.

Зависимости изменения тока растворения от времени в условиях наложения на образец постоянного потенциала показаны на рисунках 6 – 9. В области довольно отрицательных потенциалов, когда скорости растворения олова незначительны, кривые имели площадки, длина которых зависела от толщины покрытия. После окончания растворения олова ток снижался практически к нулю. По мере сдвига потенциала растворения в положительную сторону площадка тока переходила в максимум, высота которого

возрастала, а продолжительность снижалась. Однако результаты измерения толщины покрытия одной и той же величины, в зависимости от потенциала растворения, значительно отличались

(рис. 5). Уравнение регрессии  $\delta = f(\varphi)$ , полученное с помощью математического аппарата и по результатам исследований позволяет утверждать, что точность определения толщины покрытия в значительной мере зависит от потенциала его растворения.

$$\delta = 0.049985 - 3.398 \cdot 10^{-4} \varphi .$$

Средние квадратичные отклонения и коэффициент корреляции были соответственно равны:

$$\tau_g = 57,48; \tau_x = 0,0335, r = -0.0588$$

Экспериментальные данные зависимости толщины оловянного покрытия от потенциалов растворения и определенные весовым методом значительно отличались. Причем, в условиях наложения потенциала, близкого к потенциалу начала растворения олова, результаты значений измерения значительно завышены, а в области более положительных потенциалов видно их занижение. Это значительно затрудняет определение толщины покрытия.

Проведенные опыты показали возможность использования электрохимических методов для определения толщины оловянных покрытий на медной основе.

К их недостаткам нужно отнести зависимость точности измерения от потенциала в случае хроноамперометрии и проблематичность использования хроновольтамперометрии для анализа толстых покрытий (больше 5 – 6 мкм).

Более универсальным и свободным от указанных недостатков есть хронопотенциометрический метод анализа, который может успешно использоваться в лабораторных условиях с использованием серийной аппаратуры.

Выполненные нами ранее исследования

хронопотенциометрического метода и методов хроновольтамперометрии, хроноамперометрии разрешают сделать следующие выводы.

#### ВЫВОДЫ

1. Показана возможность использования электрохимических методов для определения толщины оловянных покрытий на медной подложке.

2. Установлена более высокая эффективность хронопотенциометрического метода определения толщины покрытия.

3. Исследована зависимость толщины покрытия от скорости развертывания потенциала и потенциалов растворения.

4. Установлено соответствие расчетных и опытных результатов хроновольтамперометрического метода.

Перспективы дальнейших исследований. Дальнейшие исследования в данном направлении, в нашем понимании, должны быть направлены на исследования процессов хроноамперометрии, хроновольтамперометрии и хронопотенциометрического метода в производственных условиях предприятий и создание математического аппарата обеспечения технологического процесса повторного использования водного раствора.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гибкие автоматизированные гальванические линии / В. Л. Зубченко, [и др.] ; под общей ред. В. Л. Зубченко. - Москва : Машиностроение, 1989. - 672 с.
2. Коваленко, Д. Г. Современное состояние и перспективы развития гальванопроизводства, создание малоотходных, экологически чистых производств // Перспективная технология производства РЭА. - 1991. - №3. - С. 3.
3. Виговська, Т. В. Отходы как факторы экологической опасности / Т. В. Виговська // Вестник ТУП. - 2002. - № 4. - Ч.3. - С.153-158.
4. Ильин, В. А. Цинкование, кадмирование, оловянирование и свинцевание / В. А. Ильин - Ленинград : Машиностроение, 1983 .
5. Багоцкий, В. С. Основы электрохимии / В. С. Багоцкий. - Москва : Химия. - 1988. - 133 с.

*Статья поступила в редакцию 11.12.2012 г.*