

**О.В. Кравченко, Л.Л. Кравченко, А.А. Фармаковская,
С.В. Баранов**

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПОКРЫТИЯ НА МЕДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ФОЛЬГЕ, ПОЗВОЛЯЮЩЕГО УЛУЧШИТЬ ЕЕ СВОЙСТВА

Работа проведена с целью повышения стойкости медной электролитической фольги к воздействию повышенных температур (180–240 °С). Одним из способов повышения стойкости металлических изделий к воздействию высоких температур является метод термодиффузионного легирования. Присадку в виде порошка наносят на обрабатываемую поверхность слоем заданной толщины, затем индуктором разогревают поверхность детали и порошок. В порошке при температуре порядка 1000 °С протекают физико-химические процессы, в результате легирующие элементы диффундируют по границам зерен поверхностно нагретого слоя вглубь детали. Однако такой способ легирования требует применения громоздкого оборудования и значительных энергозатрат. В настоящей работе исследовалась возможность снижения температуры диффузии легирующего компонента путем нанесения на поверхность медной электролитической фольги слоя легирующего компонента толщиной до 100 нм. Это позволило снизить температуру диффузии до 150 °С и получить покрытие стойкое при температуре 180 °С в течение 48 ч и при температуре 240 °С в течение 3-х ч.

Ключевые слова: легирующий компонент, медная электролитическая фольга, диффузия, электролиз, нагревостойкость, паяемость, запрессовка, печатные платы.

Медная электролитическая фольга (МЭФ) нашла широкое применение при изготовлении плат печатного монтажа, которые широко используются в электронной промышленности, в авиационном и морском приборостроении. Одной из операций при изготовлении плат печатного монтажа является долговременный (3 часа) процесс запрессовки МЭФ в диэлектрик при температуре 180 °С. В период прессования края фольги, контактирующие с воздухом, окисляются и поэтому краевые участки фольгированного диэлектрика, обрезаются. Это приводит к большим потерям, как фольги, так и диэлектрика, а также к необходимости проведения дополнительной операции – обрезке кромок фольгированного диэлектрика [1].

Настоящая работа проводилась с целью разработки процесса получения покрытия на МЭФ, которое предотвращало бы окисление ее при температуре 180 °С в течение 3 часов. При этом покрытие:

- не должно препятствовать пайке МЭФ,
- не должно ухудшать адгезию МЭФ к диэлектрику.
- в случае необходимости легко сниматься в стандартных растворах,
- должно обеспечивать коррозионную стойкость МЭФ во влажной атмосфере в период транспортирования и хранения.
- желательно, чтобы покрытие можно было получить в процессе производства медной электролитической фольги.

Технологический процесс получения МЭФ предусматривает ряд по-

следовательных операций по наращиванию необходимой толщины медного слоя (5–35 мкм) и созданию на одной из сторон шероховатого адгезионного слоя. Продолжительность каждой операции определяется скоростью прохождения фольги через электролизную ванну (приблизительно 10 м/мин). Т.е. время нанесения покрытия желательно, чтобы не превышало 1 мин.

Чтобы повысить стойкость меди к воздействию высоких температур, на поверхность печатной платы наносят такие металлы как золото, серебро, никель. [2–3] Однако покрытия из этих металлов увеличивают переходное электрическое сопротивление, в некоторых случаях усложняют пайку и существенно увеличивают стоимость изделий.

Одним из способов повышения стойкости металлических изделий к воздействию высоких температур является метод термодиффузионного легирования. Чаще всего он осуществляется следующим образом: на поверхность металлического изделия наносят слой порошка заданной толщины, состоящий из легирующих компонентов, а затем индуктором разогревают поверхность детали и порошок. В порошке при заданной температуре протекают физико-химические процессы, в результате чего легирующие компоненты диффундируют по границам зерен поверхностно нагретого слоя вглубь детали [4].

Однако, такой способ легирования трудоемок, требует применения специального оборудования и энергоемок. Вместе с тем известно, что при использовании наноструктурных материалов, температура диффузии может быть значительно снижена. При этом, чем меньше радиус частиц, тем больше скорость диффузии [5–9].

В настоящей работе исследовалась возможность снижения температуры и времени диффузии за счет нанесения

на поверхность изделия слоя легирующего компонента толщиной не более 100 нм.

Известно, что основными легирующими компонентами для получения медных сплавов, являются такие металлы, как: алюминий, кремний, магний, цинк и бериллий и др. [4]

Нами в качестве легирующего компонента был выбран цинк, поскольку его можно легко нанести электрохимическим способом слоем любой толщины.

Электрохимический способ прост в исполнении и позволяет контролировать толщину покрытия, которая определяется режимами электролиза.

Исследовалось влияние режимов электролиза (плотности тока и времени осаждения), а также времени и температуры диффузии на стойкость меди к воздействию температуры 180 °С – температуре запрессовки МЭФ в диэлектрик.

За основу был выбран цинкатный электролит, [10] поскольку он легко регенерируется и обладает высокой рассеивающей способностью, что особенно важно при получении равномерных покрытий малой толщины.

Оксид цинка – 4 г/л

Едкий натр – 60 г/л

Станнат натрия – 0,2 г/л

Плотность тока – 0,1 А/дм²

Исследования проводили на образцах «сырой» медной электролитической фольги толщиной 35 мкм, размером 20x100 мм как с латунным адгезионным слоем, так и без него. «Сырой» фольгой называется фольга, полученная электролитическим осаждением меди на вращающийся барабан – катод.

Поверхность меди, которая непосредственно осаждается на барабан – катод – имеет гладкую, зеркальную поверхность. Противоположная сторона фольги имеет шероховатую поверхность. «Сырая фольга» служит основой для получения товарной медной

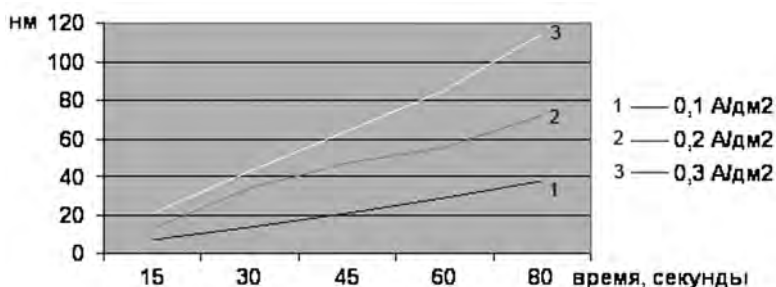


Рис. 1. Зависимость толщины осажденного металла от времени обработки при плотностях тока 0,1 А/дм²; 0,2 А/дм²; 0,3 А/дм²

фольги, которая отличается от «сырой» фольги тем, что на ее шероховатую сторону дополнительно наносится адгезионный латунный слой и хроматное антикоррозийное покрытие. Для исследования брались образцы МЭФ до хроматной обработки.

Медная фольга с нанесенным на нее цинковым покрытием помещалась в термошкаф, где осуществлялся процесс диффузии. В зависимости от толщины цинкового слоя и температуры диффузии (60–150 °С) цвет покрытия менялся от бесцветного до золотисто-желтого. Обработанные таким образом образцы испытывались на стойкость их к окислению при температуре 180 °С.

Качество покрытия оценивали по времени до появления признаков окисления – «цветов побежалости», а также по шести балльной шкале с помощью образцов-эталонов. За «0» баллов принималось полное отсутствие окисления, за «5» баллов – наихудший результат.

Стойкость покрытия оценивалась визуально. Результаты испытаний показали, что образцы медной фольги без покрытия окисляются и приобретают красно-бурую окраску уже через 5–10 минут пребывания при температуре 180 °С.

Легирование медной электролитической фольги при оптимальных режимах процесса цинкования, температуре и времени термодиффузии дает воз-

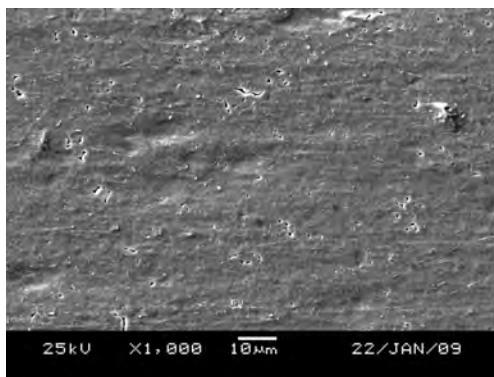
можность получить покрытие, стойкое к воздействию температуры 180 °С в течение 48 и более. Были проведены также испытания разработанного покрытия на стойкость его к окислению при температуре 240 °С – температуре запрессовки МЭФ в новые виды диэлектрика. Было установлено, что МЭФ с легирующим слоем остается светлой, без следов окисления в течение 3-х часов воздействия температуры 240 °С.

С помощью растрового электронного микроскопа JSM 6460LV (JEOL, Япония) были получены снимки поверхности с гладкой и шероховатой сторон медной фольги.

На рис. 2 на снимках а, б, в, г, д, е видно, что после нанесения легирующего слоя, характер микрорельефа поверхности не изменяется, а лишь наблюдается его частичное сглаживание; на снимках а, б и в, г видно, что после нанесения цинкового покрытия и последующей его термообработки, характер микрорельефа поверхности не изменяется, а лишь наблюдается его частичное сглаживание. Спектрометрический анализ, полученный с помощью дисперсионного спектрометра INCA – Sigth (Oxford Instrumentts, Англия) показал, что концентрация цинка в поверхностном слое, глубиной 1 мкм, составляет от 7 до 15% в зависимости от толщины легирующего слоя.

Стойкость покрытия к атмосферной коррозии оценивали визуально

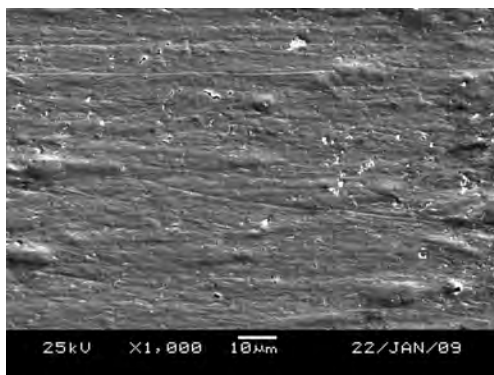
а)



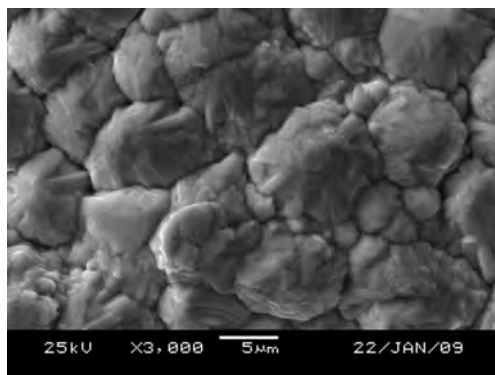
б)



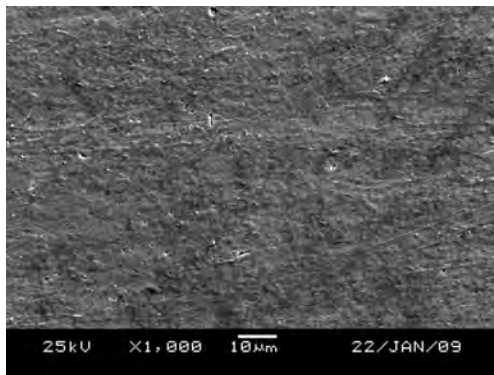
в)



г)



д)



е)

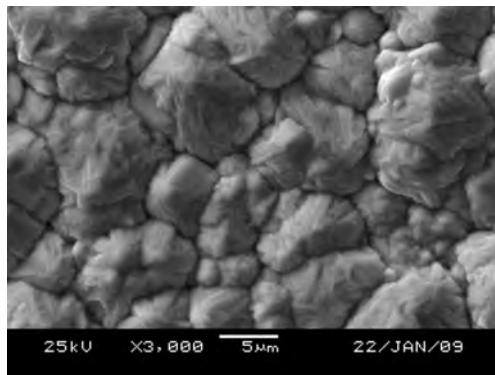


Рис. 2. а) исходная медь, полированная сторона; б) исходная медь, обратная сторона; в) образец после 15 с обработки в растворе и 15 мин термообработки при 150 °С - лицевая сторона; г) образец после 15 с обработки в растворе и 15 мин термообработки при 150 °С - обратная сторона; д) образец после 30 с обработки в растворе и 15 мин термообработки при 150 °С - лицевая сторона; е) образец после 30 с обработки в растворе и 15 мин термообработки при 150 °С - обратная сторона

после ускоренных испытаний в камере тепла и влаги ТВК при температуре 40 °С и влажности 60%. Покрытие остается чистым, без следов коррозии в течение 72 ч испытаний в камере ТВК при указанных выше режимах.

Пайка МЭФ с нанесенным покрытием со спирто-канифольным флюсом проходит беспрепятственно. Покрытие не влияет на силу сцепления фольги с диэлектриком.

Изучение влияния состава раствора, режимов осаждения и времени термодиффузии при температуре 150 °С на свойства и толщину покрытия позволяет сделать выводы.

Выводы

1. Разработан способ повышения стойкости меди к воздействию высоких температур (180–240 °С). Способ

позволяет получить покрытие, которое:

- легко и быстро наносится, (время осаждения покрытия не более 1 мин);
- выдерживает воздействие температуры 180 °С в течение 48 ч и температуры 240 °С в течение 3-х ч;
- коррозионностойко при влажности 60% и температуре 40 °С в течение 72-х ч и более;
- нетоксично, а электролит, применяемый для его осаждения, легко регенерируется известным способом.

2. Способ позволяет получать нагревостойкую медную фольгу уже в процессе производства.

3. По сравнению с традиционными способами – это дешевый и менее энергоемкий процесс.

4. По результатам эксперимента получен патент [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пирогов Е.В. Проектирование и технология печатных плат. Учебник. – М.: ФОРУМ; ИНФРА-М, 2005. – 560 с.

2. Медведева А., Шкундина С. Иммерсионное золочение под пайку // Технологии в электронной промышленности. – 2010. – № 2. – С. 36–38.

3. IPC-4552 Specification for Electroless Nickel / Immersion Gold (ENIG) Plating for Printed Boards, July 2002.

4. Скорчеллетти В.В. Коррозия металлов. – М.-Л.: Химия, 1977. – 1256 с.

5. Мир материалов и технологий. Нанотехнологии, метрология, стандартизация и сертификация в терминах и определениях / Под ред. М.В. Ковальчука, П.А. Тодуа. – М.: Техносфера, 2009.

6. Рудской А.Н. Нанотехнологии в металлургии. – М.: Наука, 2007. – 382 с.

7. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: из-во Московского университета, 2007.

8. Чаплыгин Ю.А. Нанотехнологии в электронике. – М.: Техносфера, 2005.

9. Медведев А.А. Нанотехнологии в электронике. – М.: Наука, 2011.

10. Гальванотехника / Под ред. А.М. Гинберга, А.Ф. Иванова, Л.Л. Кравченко. – М.: Металлургия, 1987. – 735 с.

11. Кравченко Л.Л., Баранова О.В. и др. Патент № 1810396 Способ обработки медной электролитической фольги, заявка № 4921219, дата заявки 21.03.1991 г., Зарегистрировано в Госреестре изобретений 19.11.1993 г. **ФИАС**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Кравченко Ольга Вячеславовна – ведущий специалист, e-mail: chashka66@mail.ru, НИТУ «МИСиС»,

Кравченко Людмила Леопольдовна¹ – кандидат технических наук, доцент,

Фармаковская Ариадна Алексеевна¹ – кандидат химических наук, зав. кафедрой,

Баранов Станислав Владиславович¹ – студент,

¹ Московский авиационный институт

(национальный исследовательский университет).

**RECEIVE THE FUNCTIONAL COATINGS
ON COPPER ELECTROLYTIC FOIL,
ALLOWING TO IMPROVE ITS PROPERTIES**

Kravchenko O.V., Leading Specialist, e-mail: chashka66@mail.ru,
National University of Science and Technology «MISiS»,
119049, Moscow, Russia,

Kravchenko L.L.¹, Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor,

Farmakovskaya A.A.¹, Candidate of Chemical Sciences, Head of Chair,

Baranov S.V.¹, Student,

¹ Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia.

This work was carried out for the purpose of increase of resistance of a copper electrolytic foil to influence of the increased temperatures (180–240 °C).

One of ways of increase of resistance of metal products to influence of high temperatures is the method of a thermal diffusion alloying. Additive in the form of powder is applied on the processed surface with a layer of the set thickness, then the inductor warm a surface of a detail and powder. In powder at a temperature about of 10000C the physical and chemical processes as a result alloying elements proceed diffundirut on borders of grains of superficially heated layer deep into details.

However such way of an alloying demands use of the bulky equipment and considerable energy consumption.

In the real work possibility of decrease in temperature of diffusion of the alloying component by drawing on a surface of a copper elektrolitichesky foil of a layer of the alloying component up to 100 nanometers thick was investigated. It allowed to reduce diffusion temperature to 150 °C and to receive a covering resistant at a temperature of 180 °C within 48 hours and at a temperature of 240 °C within 3 hours.

Key words: alloying component, copper electrolytic foi, diffusion, electrolysis, heat-resistant, solderability properties, at pressing, printed board.

REFERENCES

1. Pirogov E.V. *Proektirovanie i tekhnologiya pechatnykh plat*. Uchebnik (Design and technology of printed circuit boards. Textbook), Moscow, FORUM; INFRA-M, 2005, 560 p.
2. Medvedeva A., Shkundina S. *Tekhnologii v elektronnoi promyshlennosti*. 2010, no 2, pp. 36–38.
3. IPC-4552 *Specification for Electroless Nickel / Immersion Gold (ENIG) Plating for Printed Boards*, July 2002.
4. Skorchelleti V.V. *Korroziya metallov* (Corrosion of metals), Moscow-Leningrad, Khimiya, 1977, 1256 p.
5. *Mir materialov i tekhnologii. Nanotekhnologii, metrologiya, standartizatsiya i sertifikatsiya v terminakh i opredeleniyakh*. Pod red. M.V. Koval'chuka, P.A. Todua (The world of materials and technologies. Nanotechnology, Metrology, standardization and certification in terms and definitions. Koval'chuk M.V., Todua P.A. (Eds.)), Moscow, Tekhnosfera, 2009.
6. Rudskoi A.N. *Nanotekhnologii v metallurgii* (Nanotechnology in metallurgy), Moscow, Nauka, 2007, 382 p.
7. Sergeev G.B. *Nanokhimiya* (Nanotechnology), Moscow, iz-vo Moskovskogo universiteta, 2007.
8. Chaplygin Yu.A. *Nanotekhnologii v elektronike* (Nanotechnology in electronics), Moscow, Tekhnosfera, 2005.
9. Medvedev A.A. *Nanotekhnologii v elektronike* (Nanotechnology in electronics), Moscow, Nauka, 2011.
10. *Gal'vanotekhnika*. Pod red. A.M. Ginberga, A.F. Ivanova, L.L. Kravchenko (Electroplating. Ginberg A.M., Ivanova A.F., Kravchenko L.L. (Eds.)), Moscow, Metallurgiya, 1987, 735 p.
11. Kravchenko L.L., Baranova O.V. *Patent RU 1810396*, 19.11.1993.

