

УДК 621.357

## Изучение процесса химического никелирования как стадии ENIG-процесса

**Зоткин В.В., Зайцев А.Г., Гаврилин Г.О., Архипов Е.А.,  
Смирнов К.Н.**

Ключевые слова: печатные платы, финишные покрытия, химическое никелирование, паяемость, окисление, ENIG-процесс

В данной работе сделаны выводы о наиболее вероятной причине такого дефекта ENIG-процесса, как «черная контактная площадка», приводящего к ухудшению паяемости никелевого покрытия. При помощи рентгенофлуоресцентного анализа исследована скорость окисления кислородом воздуха поверхности химически осажденного никеля и установлена ее взаимосвязь с химическим составом покрытия и его способностью к пайке.

## Study of Electroless Nickel Plating Process as a Stage in ENIG Process

**Zotkin V.V., Zaitsev A.G., Gavrilin G.O., Arkhipov E.A.,  
Smirnov K.N.**

Key words: Pcb, top coatings, electroless nickel plating, solderability, oxidation, ENIG-process

Possible cause of poor solderability of electroless nickel top layer. As the oxidation of nickel surface by atmospheric oxygen is suggested to be the most probable cause of loss of soldering. This suggestion has been confirmed by the results of the determination of the amount of oxygen contained at the surface of the coating. Nickel coatings containing about 10% of phosphorous were found as most resistant against oxidation (Tables 1-3)

### **Введение**

С развитием на предприятиях Российской Федерации технологий поверхностного монтажа электронных компонентов все большее внимание при изготовлении печатных плат (ПП) уделяется финишным покрытиям, наносимым на различные элементы печатного рисунка. Такие покры-

тия защищают поверхность медных проводников от окисления и обеспечивают требуемые условия для сварки и пайки электронных компонентов, такие как:

- хорошую смачиваемость припоем поверхности;
- сохранение способности к пайке и сварке длительное время (минимум 6 месяцев);

- сохранение прочности пайки и сварки в процессе эксплуатации готового изделия.

В настоящее время в ЗАО «ЦПТА» применяются следующие технологии бестоковых защитных покрытий:

- HASL-процесс - горячее облуживание плат с последующим выравниванием расплава струями горячего воздуха;
- ImSn-процесс - покрытие иммерсионным оловом;
- ENIG-процесс - нанесение на медную фольгу подслоя химического никеля (3 – 5 мкм) с последующим иммерсионным золочением (0,05 – 0,15 мкм).

Данная работа посвящена одной из стадий технологии нанесения защитного ENIG-покрытия на ПП - химического никелирования.

Производители ПП в РФ, работающие с технологией ENIG, используют, как правило, готовые импортные растворы и оборудование. Типовая схема процесса следующая:

1. Кислая очистка заготовки ПП.
2. Микротравление.
3. Активация.
4. Химическое осаждение никеля.
5. Иммерсионное золочение.

Практика промышленного применения ENIG-процесса показала, что последующая пайка на химическое никелевое покрытие может быть неудовлетворительной по следующим причинам:

- низкая адгезия покрытия никель-фосфор к медной подложке, когда паяное соединение отрывается по границе медь - никель; чаще всего низкая адгезия связана с некачественной обработкой поверхности или недостаточной ее промывкой после предшествующих химическому никелированию операций;

- плохая смачиваемость припоем поверхности покрытия никель-фосфор и ухудшение этой характеристики со временем из-за изменения свойств поверхности; внешне поверхность темнеет, из-за чего явление получило название «черный никель» или «черная контактная площадка» [3].

Причиной «черной контактной площадки», и, как следствие, ухудшения паяемости, считается смесь фосфидов никеля, выпадающая отдельной фазой на поверхности покрытия.

Данный механизм маловероятен, так как для образования фосфидов никеля содержание фосфора в химически осажденном никеле должно быть меньше 8% [2]. Если фосфора больше, то фосфида не образуются, а фосфор образует с никелем твердый раствор. Следовательно, фосфида никеля на поверхности может образоваться не больше 8%. Если бы дело обстояло так, то паяемость ухудшилась бы на такие же 8%, так как фосфид никеля размещен равномерно и в объеме,

и на поверхности покрытия. В случае «черной контактной площадки» наблюдается практически полная блокировка поверхности.

Нами замечено, что сразу после осаждения покрытие паяется удовлетворительно. Однако, с течением времени способность к пайке теряется и через 6 месяцев сводится к нулю, на что ссылается стандарт IPC-4552 [4]. Из этого следует, что, либо фосфид никеля образуется не сразу при осаждении и за 6 месяцев две твердые фазы (никель и фосфор) каким-то образом вступают в реакцию; либо фосфид никеля образуется сразу при осаждении. Но тогда он должен целенаправленно диффундировать из объема покрытия к поверхности, и полностью перекрывать ее. Энергия активации реакции образования фосфида никеля довольно высокая. На практике фосфид никеля в покрытии образуется при температуре не менее 300°C, т.е., при температуре хранения это невозможно. А его диффузия невозможна термодинамически, т.к. положение на поверхности покрытия не является энергетически более выгодным, чем в объеме.

Имеет место также другая гипотеза, согласно которой причиной «черной контактной площадки» является коррозия никеля, спровоцированная межкристаллитными прослойками. При этом веществом прослойки предполагается фосфор. Но фосфор в покрытии может существовать только в виде твердого раствора с никелем. В межкристаллитном пространстве фосфор - как отдельная фаза - может присутствовать только в виде интерметаллидов  $Ni_2P$  и  $Ni_3P$ , которые не только не являются причиной зарождения очагов коррозии, но обладают выраженным антикоррозионным действием [1].

При испытании коррозионной стойкости Гутцайт и Мапп обнаружили интересную особенность в поведении покрытия. Появляющиеся на поверхности пятна не распространяются по поверхности даже при длительной выдержке образца в коррозионной среде. Следовательно, механизм распространения коррозии от центров зарождения в случае химического никелирования, не соответствует действительности [1].

С нашей точки зрения потемнение покрытия и ухудшение его паяемости связано с тем, что на поверхности из-за недостаточного количества фосфора в сплаве (менее 8%) образуется оксид никеля, который и препятствует смачиваемости поверхности припоем. При этом окисление происходит равномерно по всей поверхности, и то, что паяемость ухудшается со временем, говорит в пользу именно этого механизма. Что касается защитного золотого покрытия, то хорошо известно свойство газов диффундировать в металлы, и тонкий слой золота (0,05-0,15 мкм), которым никель

защищен от воздействия среды, хотя и замедляет процесс окисления, серьезным препятствием не является. Кроме того известно, что аморфную структуру никель имеет при содержании в нем фосфора 8-14%, а коррозионная стойкость такого аморфного никеля значительно выше и его окисление, влекущее ухудшение пайки, должно происходить намного медленнее.

Для подтверждения нашего предположения необходимо исследовать процесс окисления поверхности химических никелевых покрытий, полученных из различных растворов и проверить соответствующие образцы на способность к пайке.

### Методика эксперимента

Для исследования было покрыто по 28 образцов (размер 2×5 см), изготовленных из фольгированного диэлектрика, в 3-х выбранных нами растворах химического никелирования:

- 1 - по ГОСТ 9.303-84 (ацетатный раствор);
- 2 - раствор химического никелирования SurTec 857 производства компании из Германии;
- 3 - раствор химического никелирования производства российской компании «СЭМ.М» НСА-10.

Содержание фосфора в покрытии и наличие кислорода в поверхностном слое определялось при помощи рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). РФА является элементным анализом и не показывает наличия того или иного соединения, но позволяет качественно обнаружить и количественно определить элементный состав вещества.

Способность к пайке проверялась на свежеосажденных образцах и образцах после хранения методом растекающейся капли припоя. На поверхность образца наносился неактивный (безкислотный) спирто-канифольный флюс, сверху помещался шарик припоя ПОС-61 весом 0,15±0,05 г. Система подвергалась нагреву при 205±5°C в течение 5 минут. После охлаждения образца измеряли площадь растекания капли припоя в квадратных сантиметрах. Способность к пайке считалась неудовлетворительной, если площадь растекания составляла менее 1 см<sup>2</sup>.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

В таблицах 1, 2 и 3 приведены результаты анализа и испытаний покрытий химическим никелем для трех исследованных растворов.

Таблица 1. Раствор химического никелирования по ГОСТ 9.303-84  
(содержание фосфора в покрытии 5,4-5,6%)

Table 1. Standart electroless nickel plating bath (ST 9.303-84). Phosphorous content 5,4-5,6%

Месяц/Number of months	0	2	4	6	8	10	12
Количество кислорода % Amount of oxygen,%	-	5,82	8,24	10,1	11,9	13,03	13,11
Площадь растекания припоя, см <sup>2</sup> Surface area covered with solder, cm <sup>2</sup>	1,2	1,2	0,8	0,6	0,6	0,5	0,6

Таблица 2. Раствор химического никелирования SurTec 857 (содержание фосфора в покрытии 7,6-7,9%)  
Table 2. Standart electroless nickel plating bath SurTec 857. Phosphorous content 7,6-7,9

Месяц/Number of months	0	2	4	6	8	10	12
Количество кислорода % Amount of oxygen,%	-	-	3,5	5,1	5,82	7,03	8,24
Площадь растекания припоя, см <sup>2</sup> Surface area covered with solder, cm <sup>2</sup>	1,2	1,2	1,1	1,0	1,0	0,9	0,8

Таблица 3. Раствор химического никелирования НСА-10 (содержание фосфора в покрытии 10,1-10,7%)  
Table 3. Standart electroless nickel plating bath NSA-10. Phosphorous content 10,1-10,7

Месяц/Number of months	0	2	4	6	8	10	12
Количество кислорода % Amount of oxygen,%	-	-	0,2	0,35	0,82	1,03	1,31
Площадь растекания припоя, см <sup>2</sup> Surface area covered with solder, cm <sup>2</sup>	1,3	1,4	1,2	1,2	1,2	1,2	1,1

Для покрытия из раствора (табл.1) наблюдается настолько высокая скорость окисления поверхности, что способность к пайке становится неудовлетворительной уже после 3-4 месяцев хранения, что недопустимо отраслевыми стандартами.

Покрытия из раствора (табл. 2) соответствуют требованиям отраслевого стандарта, а сниженные способности к пайке ниже установленного нашей методикой уровня происходит только после 8 месяцев хранения.

Покрытия из раствора (табл.3), содержащие приблизительно 10% фосфора показали наиболее высокую стойкость к окислению, а хорошая способность к пайке сохраняется в течение года, а вероятно, и более.

Результаты экспериментов подтверждают наше предположение о причине появления такого дефекта, как «черная контактная площадка», при осуществлении ENIG-процесса.

### **Выводы**

1. Наиболее вероятной причиной так называемой «черной контактной площадки» и плохой паяемости химических никелевых покрытий является их окисление кислородом воздуха.

2. Для успешного осуществления ENIG-процесса необходимо обеспечить стабильность химического состава осаждаемого никелевого слоя.

3. Химические никелевые покрытия, содержащие приблизительно 10% фосфора, наиболее устойчивы к окислению и более года сохраняют способность к пайке.

4. В настоящее время на производственной базе ЗАО "ЦПТА" осуществляются опытно-промышленные испытания раствора химического никелирования, позволяющего получать стабильное содержание фосфора в покрытии в пределах 10-12%.

### **Литература References**

1. Горбунова К.М., «Физико-химические основы процесса химического никелирования», Наука, 1964 г.

Gorbunova K.M. Physico-chemical Fundamentals of Electroless Nickel Plating. Nauka, 1964.

2. Шалкаускас М.И., Вашкялис А.И., «Химическая металлизация пластмасс». 3-е издание, перераб. – Л.: Химия, 1985. – 144 с.

Shalkauskas M.I., Vashkyalis A.I. Plating of Plastiks. 3rd ed., Khimia, 1985. -144 p.

3. Финишные покрытия печатных плат, Элинформ, 2007.

Top Coatings in Manufacture of PCBs. 2007. ([http://www.elinform.ru/articles\\_68.htm](http://www.elinform.ru/articles_68.htm)).

4. SaM Pepe. Tech tips... Black Pad/Empfasis – October, 2007.

5. ГОСТ 9.303-84.

### **Сведения об авторах**

**Зоткин Валерий Витальевич** – заместитель генерального директора ЗАО "ЦПТА", 115230, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 42, корп. 2; +7 (917) 507-8350; head@cpta.ru

**Зайцев Александр Гурьевич** – руководитель технологического отдела ЗАО "ЦПТА", 115230, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 42, корп. 2; +7 (916) 444-6168; 4446168technolog@cpta.ru

**Гаврилин Глеб Олегович** – специалист; ООО «КБ «Химникель»; 105484 г. Москва, Сиреневый бульвар, 83. Тел. (926) 812-4043, e-mail: chemnikel@yandex.ru

**Архипов Евгений Андреевич** – генеральный директор ООО Научно-производственное предприятие «СЭМ.М», 119049 Москва, Крымский вал, 8, +7(903) 773-6723, e-mail: npp-semm@yandex.ru

**Смирнов Кирилл Николаевич** – к.т.н., ведущий технолог; +7(916) 697-1362, e-mail: npp-semm@yandex.ru

### **Information about authors**

**Zotkin Valerii V.** – assistant of general director, TsPTA Co., 115230, Moscow, Varshavskoe Ave., 42, k.2, tel: +7 (917) 507-8350; e-mail: head@cpta.ru

**Zaytsev Alexander G.** – head of technological department, tel.: +7 (916) 444-6168; 4446168technolog@cpta.ru

**Gavrilin Gleb O.** – specialist, ООО КБ "Chemnickel", 105484, Moscow, Sirenevyy Bul., 83; tel.: (926) 812-4043, e-mail: chemnikel@yandex.ru

**Arhipov Evgenii A.** – general director, NPP "SEM.M", Moscow, Russia, 119049, Ul. Krymskii Val, 8; e-mail: npp-semm@yandex.ru , tel.: 8 (495) 978-94-42/

**Smirnov Kirill N.** – Ass. Prof., Ph.D., Leading technologist, tel.: +7(903) 773-6729, e-mail: npp-semm@yandex.ru