

## Bezprądowe cynowanie miedzi z roztworów tiomocznikowych

**Streszczenie.** W pracy dyskutowana jest zależność pomiędzy szybkością procesu immersyjnego cynowania i warunkami prowadzenia tego procesu, takimi jak stężenie kwasu i tiomocznika w roztworze do cynowania na bazie soli chlorkowej (SnHCl) lub soli metanosulfonianowej (SnMSA). Oceniana jest również lutowalność warstw Sn. Wyniki eksperymentów wykazują znaczący wpływ stężenia tiomocznika i kwasu na szybkość procesu cynowania, niezależnie od typu roztworu do cynowania. Szybkość osadzania warstw Sn wzrastała ze wzrostem tiomocznika w roztworze. Natomiast szybkość cynowania początkowo rosła, a następnie malała ze wzrostem stężenia kwasu w roztworze. Lutowalność badanych warstw bezpośrednio po ich wykonaniu była bardzo dobra lub dobra. Zwilżalność starzonych termicznie warstw cyny przez pastę lutowniczą była gorsza niż warstw w stanie dostawy i zależała od grubości warstw i typu roztworu, z którego były one osadzane. Różnica w lutowalności warstw przypisywana była różnicy w ich strukturze i strukturze związków międzymetalicznych.

**Abstract.** In the presented work, the correlation between the immersion Sn coatings deposition rate and the deposition conditions, such as concentrations of acid and thiourea, from immersion tin plating solution based on hydrochloric (SnHCl) salt or methanesulphonic (SnMSA) salt, is discussed. The solderability of tin coatings is also tested. The experiment results show the significant influence of the thiourea and acid concentration on the Sn deposition rate irrespectively of the type of solution. The deposition rate increases with increased concentration of thiourea. However, the deposition rate first increased and then decreased with the increase in acid concentration. The solderability of as-deposited coatings was good or very good. The wettability of thermally aged tin coatings by the solder paste was worse than for as-deposited coatings and depended on the thickness and type of bath. It is being assigned to the difference in the structure of tin layers and intermetallic grains. (**Electroless tin deposition on copper from thiourea type baths**).

**Słowa kluczowe:** bezprądowe cynowanie, reakcja wymiany, lutowalność.

**Keywords:** electroless tin deposition, displacement reaction, solderability.

DOI:10.12915/PE.2014.09.03

### Wprowadzenie

Bezprądowe cynowanie powierzchni miedzi może być przeprowadzone na dwa sposoby. Pierwszy z nich to osadzanie z roztworu alkalicznego w wyniku reakcji dysproporcjonacji cyny(II) [1, 2]. Ta technologia nie jest jednak używana w elektronice, ponieważ alkaliczne roztwory mają destrukcyjne działanie na fotorrezyst [3]. Drugi sposób bezprądowego cynowania miedzi to osadzanie warstw cyny z roztworów kwaśnych w wyniku reakcji wymiany między miedzią i cyną. Reakcja ta zachodzi przy obecności odpowiednich dodatków, takich jak tiomocznik, które kompleksują jony metalu, co prowadzi do odwrócenia potencjałów metali biorących udział w reakcji. Podczas tego procesu grubość warstwy cyny wzrasta, gdy roztwór ma kontakt z powierzchnią miedzi. Gdy powierzchnia substratu pokryje się całkowicie cyną, reakcja zwalnia znacząco. Dlatego warstwy otrzymywane w tym procesie są bardzo cienkie, około 1,5 µm. Pomimo tego są ciągłe, gładkie, jednolite i nieporowate [4, 5].

Przez wiele lat do osadzania warstw cyny na miedzi w wyniku reakcji wymiany stosowano roztwory chlorkowe. Jednak w ostatnich latach roztwory te są coraz częściej zastępowane roztworami bazującymi na odczynnikach przyjaznych środowisku, takich jak na przykład chlorek choliny (2-hydroxy-ethyl-trimethyl-ammonium chloride, ChCl) [6] czy kwas metanosulfonowy (MSA) [7, 8].

W pracy prezentowane są wyniki badania procesu bezprądowego cynowania miedzi z tradycyjnego chlorkowego roztworu do cynowania (SnHCl) oraz z przyjaznego środowisku roztworu metanosulfonianowego (SnMSA). Dyskutowana jest współzależność pomiędzy szybkością osadzania warstw Sn a warunkami cynowania, takimi jak stężenie kwasu i tiomocznika w roztworze. Porównywana jest również lutowalność warstw cyny osadzanych z dwóch typów roztworów.

### Zakres badań

Badane warstwy cyny osadzano na folię miedzianą (M1E) w procesie immersyjnym. Powierzchnię miedzi czyszczono i mikrotrawiono przed osadzeniem warstw Sn. Proces cynowania prowadzono w temperaturze 70°C. Skład roztworu był następujący: chlorek cyny(II) lub metanosulfonian cyny(II) – stężenie 0,1 M, tiomocznik (TU)

– stężenie od 0,3 M do 1,0 M, kwas solny lub kwas metanosulfonowy (MSA) – stężenie od 0,1 M do 0,5 M. Czas cynowania 30 min.

W każdej serii eksperymentów zmieniano tylko jeden składnik roztworu. Określano wpływ stężenia tiomocznika i kwasu na szybkość osadzania warstw cyny.

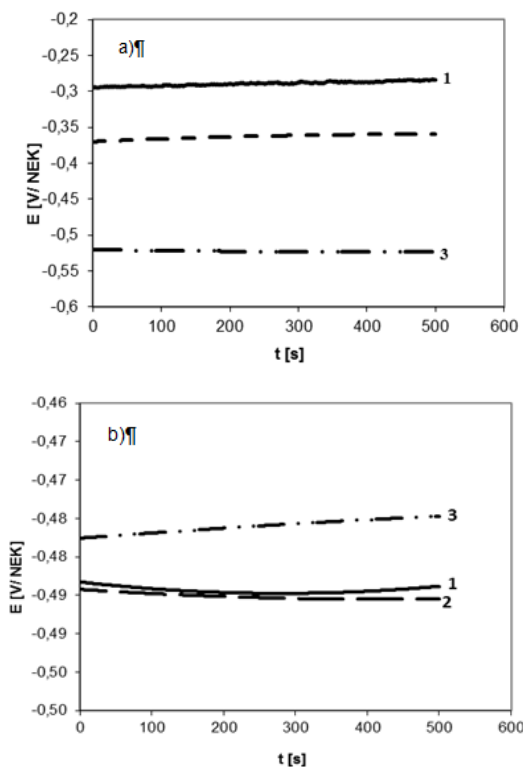
Grubość warstw cyny określano kulometrycznie w 1 M HCl z kontrolą zmiany potencjału układu Cu/Sn względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK). Metoda ta jest szybka i niedroga oraz dostarcza informacji o grubości warstwy cyny oraz o możliwości istnienia warstwy międzymetalicznej. Jest ona stosowana do określania grubości powłok w przemyśle PCB [9].

Do określenia lutowalności powłok stosowano test rozpląwności. Używano pasty bezołowiowej SAC (95,5 Sn/4,0 Ag/0,5 Cu), a test rozpląwności przeprowadzano w temperaturze 260°C przez 15 s zgodnie z procedurą opisaną w pracy [10]. Badano warstwy cyny osadzane z dwóch typów roztworów SnHCl i SnMSA o grubości z zakresu 0,2 – 1,5 µm. Powłoki cyny badano bezpośrednio po osadzeniu (stan dostawy) i po zastosowaniu ich przyspieszonego starzenia (4 h w 155°C, co odpowiada 12 miesiącom składowania [11]).

### Wyniki i dyskusja

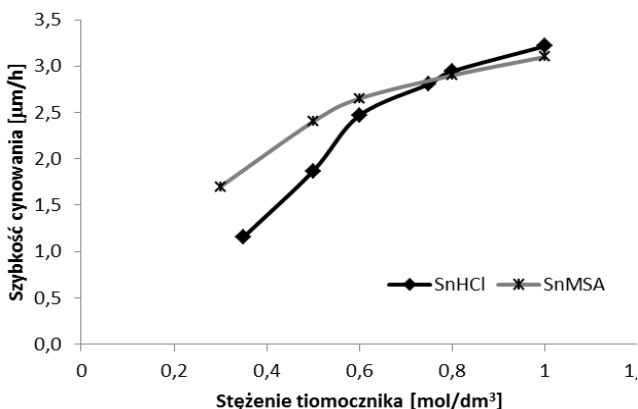
Osadzanie warstw cyny na powierzchni podłoża miedzianego z roztworów kwaśnych tiomocznikowych przebiega w wyniku reakcji wymiany pomiędzy Cu i Sn<sup>2+</sup>. Układ taki wymaga zastosowania roztworów, w których możliwe jest sterowanie potencjałami redoks miedzi i cyny, ponieważ potencjał standardowy elektrody Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup> jest bardziej dodatni (0,522 V/NEK) niż potencjał standardowy elektrody Sn<sup>2+</sup>/Sn<sup>0</sup> (-0,136 V/NEK). Stąd w takich roztworach do cynowania obecny jest tiomocznik, który umożliwia przebieg reakcji redukcji cyny i utlenienia miedzi, obniżając znacząco potencjał redoks układu Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup> w wyniku reakcji kompleksowania miedzi (Cu<sup>+</sup>/Cu[SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub><sup>+</sup> = -0,620 V/NEK) [6, 12, 13]. Wpływ tiomocznika na potencjał stacjonarny Cu i Sn przedstawiono na rysunku 1. Jak można zaobserwować, potencjał stacjonarny elektrody Cu przesuwają się w kierunku bardziej ujemnych wartości ze wzrostem stężenia tiomocznika w roztworze i osiąga wartość około -0,520 V/NEK przy

stężeniu tiomocznika 100 mM (rys. 1a). Natomiast potencjał stacjonarny elektrody Sn przesuwa się w kierunku bardziej dodatnich wartości ze wzrostem tiomocznika w roztworze (rys. 1b). Efekt ten umożliwia przebieg reakcji wymiany pomiędzy Cu i  $\text{Sn}^{2+}$ .



Rys.1. Wpływ stężenia tiomocznika na potencjały stacjonarne elektrod a) Cu i b) Sn w 0,3 M roztworze HCl w temperaturze pokojowej. Stężenia tiomocznika: 1- 1 mM, 2- 10 mM, 3- 100 mM

Stwierdzono, że szybkość cynowania rośnie gwałtownie wraz ze wzrostem stężenia tiomocznika w roztworze w zakresie stężeń od 0,3 M do 0,6 M (rys. 2). Powyżej stężenia TU w roztworze 0,6 M szybkość osadzania warstw Sn rosła wolniej.

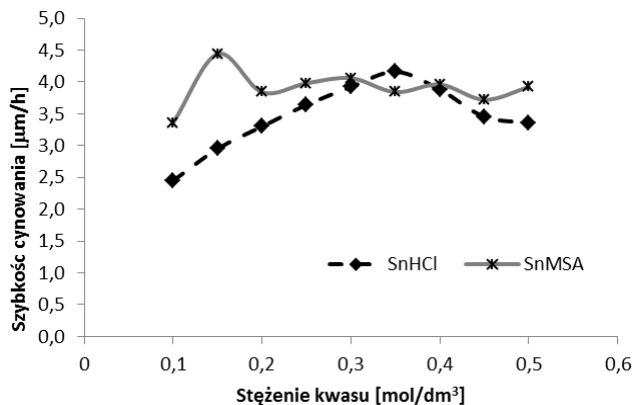


Rys.2. Wpływ stężenia tiomocznika na szybkość osadzania warstw Sn. SnHCl – roztwór chlorkowy, SnMSA – roztwór metanosulfonianowy

Jak dyskutowano wcześniej, potencjał stacjonarny Cu wzrasta wraz ze wzrostem stężenia tiomocznika w roztworze. Tak więc zwiększenie stężenia tiomocznika w roztworze wzmacnia zdolność kompleksowania jonów Cu(I) i szybkość osadzania warstw Sn rośnie. Jednak tiomocznik może też zmieniać potencjał stacjonarny elektrody Sn i przy zbyt wysokim stężeniu TU formowane

kompleksy TU z  $\text{Sn}^{2+}$  mogą powodować zmniejszenie stężenia czystych jonów  $\text{Sn}^{2+}$  w roztworze. W rezultacie szybkość cynowania maleje. Drugim powodem mniejszej szybkości cynowania przy wysokim stężeniu TU w roztworze może być jego rozkład.

Stężenie kwasu ma znaczący wpływ na szybkość przebiegu procesu cynowania niezależnie od typu roztworu. Jak pokazano na rysunku 3 szybkość cynowania początkowo rośnie ze wzrostem stężenia kwasu w roztworze do stężenia kwasu około 0,15 M dla roztworu metanosulfonianowego i około 0,35 M dla roztworu chlorkowego, a następnie maleje ze wzrostem stężenia kwasu. Przyczyną zmniejszenia szybkości cynowania w silnie kwaśnym środowisku może być wtórne roztwarzanie się warstw cyny.



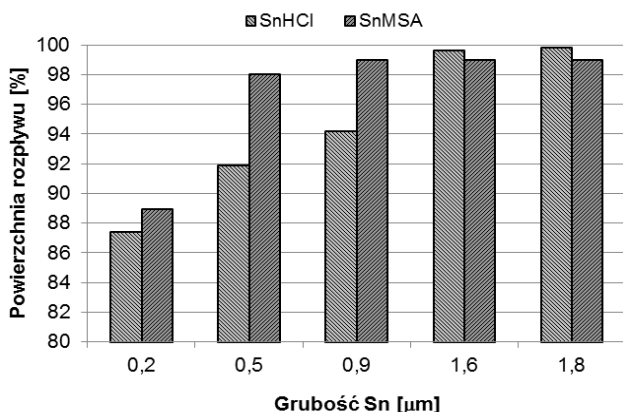
Rys.3. Wpływ stężenia kwasu na szybkość osadzania warstw Sn. SnHCl – roztwór chlorkowy, SnMSA – roztwór metanosulfonianowy

Na powierzchni warstwy cyny istnieją obok siebie dwa ogniwa. Ogniwo immersyjne, w którym cyna jest katodą i jest osadzana na powierzchni miedzi oraz ogniwo korozyjne, w którym część warstwy cyny jest anodą i jest roztwarzana w kwaśnym środowisku. W bardzo silnie kwaśnym środowisku część powierzchni anodowych jest większa i szybkość cynowania zostaje zahamowana. Wykonano badania roztwarzania warstw cyny w roztworze do cynowania. Próbkę warstw cyny na miedzi (osadzane w czasie 10, 20 lub 30 min) były zanurzane w roztworze zawierającym 0,1 M  $\text{SnCl}_2$  i 0,3 M HCl (bez tiomocznika) w temperaturze 70°C, na czas równy czasowi cynowania. Wyniki badania wykazały, że ubytek masy warstw cyny dochodzi do około 14% dla najdłuższego czasu trawienia. Wartość ta jest zbliżona do wartości spadku grubości warstw cyny podczas osadzania z roztworu o najwyższym stężeniu HCl – około 19%. Oznacza to, że wtórne roztwarzanie warstw cyny jest główną przyczyną zmniejszenia szybkości procesu cynowania ze wzrostem stężenia kwasu w badanych roztworach.

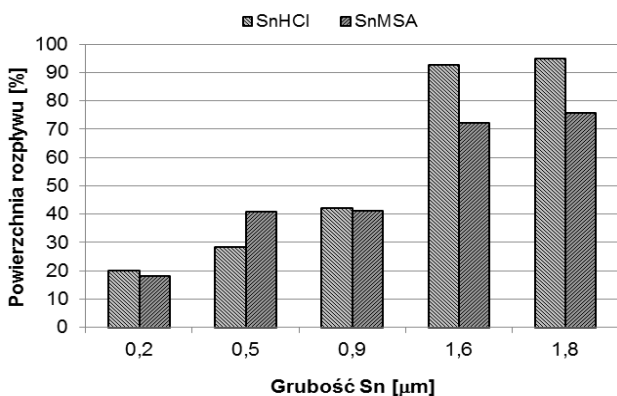
Lutowość warstw cyny bezpośrednio po ich osadzeniu była dobra lub bardzo dobra. Tylko dla warstw Sn bardzo cienkich (0,2 μm) powierzchnia rozpląwu pasty w teście rozpląwności była mniejsza niż 90% (rys. 4). W przypadku grubszych warstw Sn (0,9 μm i grubszych) lepszą zwilżalność miały warstwy osadzone z roztworu metanosulfonianowego niż z roztworu chlorkowego. Natomiast warstwy cyny o grubości 1,6 μm i 1,9 μm miały porównywalne lutowości.

Zwilżalność warstw Sn starzonych termicznie była gorsza niż warstw Sn bezpośrednio po osadzeniu i zależała od ich grubości i typu kąpiel, z której były osadzone. Dla warstw Sn o grubości poniżej 1,6 μm (niezależnie od typu roztworu, z którego były osadzone) obserwowano znaczne zmniejszenie powierzchni rozpląwu pasty – poniżej 60% (rys. 5). Rezultat ten jest klasyfikowany jako „niezwilżalny”,

a powłoka uznawana za nielutowną. Rozpływność powyżej 90% była obserwowana tylko dla próbek warstw Sn osadzanych z roztworu SnHCl o grubości 1,6  $\mu\text{m}$  i większej. Dodatkowo obserwowano, że lutowność warstw Sn osadzanych z roztworu SnMSA grubszych niż 1,2  $\mu\text{m}$  była gorsza niż warstw o tej samej grubości osadzanych z roztworu SnHCl. Różnice w lutowności starszych warstw cyny osadzanych z dwóch typów roztworów przypisywane są różnicom w ich strukturze oraz budowie związków międzymetalicznych miedź-cyna (IMC). Wartość powierzchni rozplywu poniżej 80% sugeruje, że duża część warstw została przekształcona w nielutowną warstwę IMC, która sięgnęła powierzchnię badanych warstw.



Rys.4. Rezultaty testu lutowności dla warstw cyny o różnej grubości bezpośrednio po osadzeniu



Rys.5. Rezultaty testu lutowności dla warstw cyny o różnej grubości po starzeniu termicznym

Związki IMC powstają w wyniku dyfuzji miedzi do warstwy cyny wzdłuż ziaren cyny. Warstwa Sn osadzana z roztworu SnMSA jest drobnokrystaliczna [14, 15]. Sprawia to, że jest ona dość równomierna, ale z drugiej strony dostarcza więcej ścieżek do dyfuzji miedzi. Powoduje to, że powstająca warstwa IMC jest nierównomierna i lokalnie może sięgać powierzchni powłok Sn, co w konsekwencji pogarsza ich lutowność. Natomiast warstwy cyny osadzone z roztworu SnHCl zbudowane są z ziaren o dużych rozmiarach [14, 5]. Wprawdzie prowadzi to do powstawania pewnej nieregularności powłoki, ale też prawdopodobnie jest przyczyną formowania płaskich warstw IMC, które nie przedostają się na powierzchnię warstwy. Dlatego powłoki SnHCl po starzeniu miały lepszą lutowność niż powłoki SnMSA.

### Podsumowanie

Przeprowadzone badania wpływu warunków prowadzenia procesu bezprądowego cynowania miedzi (z roztworów na bazie soli chlorkowej (SnHCl) lub soli metanosulfonianowej (SnMSA)) na szybkość osadzania

warstw Sn i ich lutowność wykazały, że stężenie tiomocznika i kwasu w roztworze mają znaczący wpływ na szybkość osadzania warstw cyny. Proces zostaje zahamowany przy niskim stężeniu tiomocznika i kwasu w roztworze, co jest spowodowane niewystarczającym kompleksowaniem jonów miedzi(I) lub pasywacją podłoża miedzianego. Przy wysokim stężeniu tiomocznika i kwasu proces cynowania również zostaje zahamowany w wyniku wtórnego roztwarzania się warstw cyny i rozkładu tiomocznika.

Lutowność warstw cyny SnHCl i SnMSA badana bezpośrednio po ich osadzeniu była dobra w całym zakresie grubości. Oznacza to, że warstwa czystej cyny na związkach międzymetalicznych miedź-cyna była wystarczająco gruba, aby zapewnić dobrą lutowność tych powłok. Słabe właściwości zwilżające warstw IMC, które są obecne na powierzchni powłok SnHCl i SnMSA o grubości mniejszej niż 1,6  $\mu\text{m}$  uznano za główną przyczynę utraty ich lutowności. Lutowność grubszych powłok SnHCl była lepsza niż powłok SnMSA o tej samej grubości, co przypisywano różnicy w ich morfologii powierzchni.

### LITERATURA

- [1] Molenaar A., Bakker J.W.G., Autocatalytic deposition of tin, *J. Elektrochem. Soc.*, 136(2), (1989), 378
- [2] Koyano H., Koto M., Uchida M., Electroless tin plating through disproportionation, *Plating Surf. Finish.*, 78 (7), (1991), 68
- [3] Bieliński J., Araźna A., Kozioł G., Bielińska A., Cynowe, lutowne powłoki ochronne w technologii płytek drukowanych, *Elektronika*, 49 (7-8), (2008), 78
- [4] Huttunen-Saarivirta E., Tiainen T., Autocatalytic tin plating in the fabrication of tin-coated copper tub, *J.Mater.Process.Technol.*, 170 (1-2), (2005), 211
- [5] Mallory O., Hajdu J.B., Electroless Plating: Fundamentals And Applications, Chemical deposition of metallic films from aqueous solutions, AESF Publ., Orlando 1990
- [6] Wahg Y., He J., Wang W., Naotoshi M., Chen Z., Sustained immersion tin deposition on copper from choline chloride based aqueous solution without reducing agent, *J. Electroch. Soc.* 160 (8) (2013), D295-D299
- [7] Dobrova Ek., Petrova M., Petrov Chr., Stromlose Zinnabscheidung aus sauren Elektrolyten, Teil I, Teil II., *Galvanotechnik*, 44 (5), 18, 2003; 44 (6), (2003), 25
- [8] Chen Y.H., Wang Y.Y., Wan Ch.Ch., Microstructural characteristics of immersion tin coatings on copper circuitries in circuit boards, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (3), (2007), 417
- [9] Lamprecht S., An investigation of recommended immersion tin thickness for lead-free soldering, *Circuit World* 31 (2), (2005), 15-22
- [10] Araźna A., Properties of immersion tin coatings deposition from methanesulphonic acid solutions, XII International PhD Workshop OWD, 2011
- [11] IEC 60068-2-2, Environmental testing- Part 2-2: Tests- Test B: Dray heat, 2007
- [12] Galus Z., vol. 4, Tin, in: Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, ed. A.J. Bard, Dekker, New York, 1975
- [13] De Zoubov N., Vanleughenhaghe C., Section 14.1, Copper; Deltombe E., De Zoubov N., Vanleughenhaghe C., Section 17.4, Tin, w: Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions, ed. M. Pourbaix, Pergamon Press, Oxford, New York, 1966
- [14] Huttunen-Saarivirta E., Tiainen T., Lepistö T., Microstructural study of the initiation and formation of immersion tin coating on copper, *Mater. Sci. Eng.*, A336, 52, (2002)
- [15] Huttunen-Saarivirta E., Observations on the uniformity of immersion tin coatings on copper, *Surf. Coat. Technol.* 160, (2002), 288

**Autorzy:** dr inż. Aneta Araźna, E-mail: [aneta.arazna@itr.org.pl](mailto:aneta.arazna@itr.org.pl); dr Grażyna Kozioł, dr inż. Józef Gromek, Instytut Tele- i Radiotechniczny, ul. Ratuszowa 11, 03-450 Warszawa, prof. nzw. dr hab. inż. Jerzy Bieliński, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa.