

Vékonybevonatos felület-előkezelések ólommentes ónforrasztáshoz

Török Tamás, Szabó Máté, Kun Éva, Sós Dániel, Ferenczi Tibor
MISKOLCI EGYETEM

Glodán Györgyi, Kövér László, Haki József, Vad Kálmán
ATOMKI



Tartalom

- Forrasztandó réz ólommentes bevonati lehetőségei
- Az ólommentes bevonatok áttekintése, hibák felmérése
- Vegyi nikkelezés lehetőségei, előnye, eredmények
- Vegyi ezüstözés lehetőségei, előnye, eredmények
- Az ezüst színe, korróziója
- Az ezüstözött réz lemezek sárgulása
- A nikkel, a réz és az ezüst
- További irányok a kutatásban
- Összefoglalás



Vékonyrétegek képzése a forrasztás-technikában („Surface Finishing”)



Vékonyrétegek: többnyire nagyságrendileg 0,1 – 10 µm vastag egy vagy többretegű bevonatok.

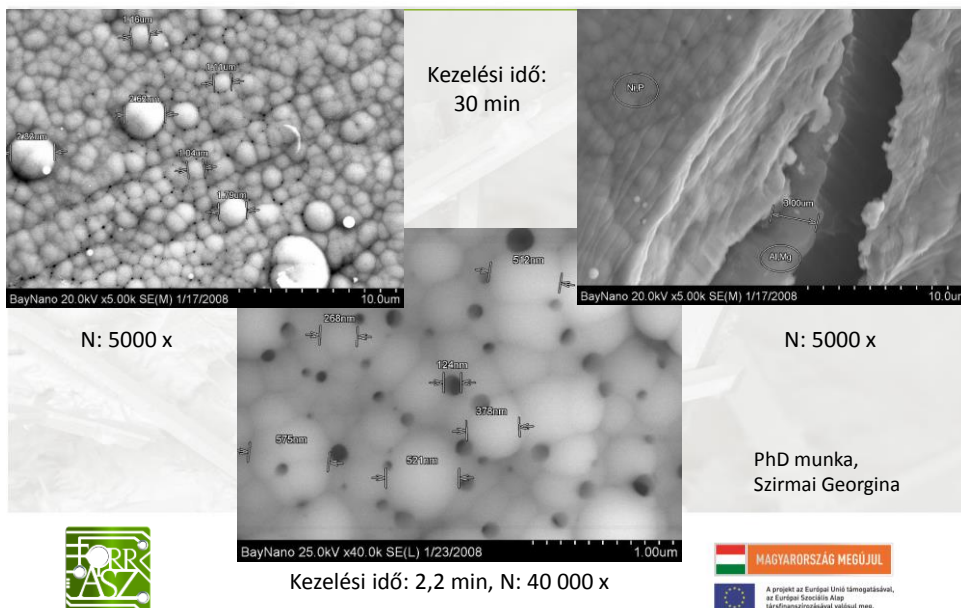
A vékonyrétegek kialakítási módja forrasztási felületeken:

Technika (angol néven)	A felületkezelés módja	Jellemző rétegvastagság
HASL (Hot Air Surface Leveling)	Tüziónozással bevonás forrólevegő-képes vastagságszabályozással	0,1-2,5 µm Forrasztandó felület (pad) megfelelő borítása
Lead Free HASL	HASL ólommentes ónovadékkal	Forrasztandó felület (pad) megfelelő borítása
Immersion Tin (Imm Sn)	Ónozó oldatba mártással kémiai bevonatképzés (kontaktredukciós ónozás)	0,5 ... 1,3 µm
Immersion Silver (Imm Ag)	Ezüstöző oldatba mártással kémiai bevonatképzés (kontaktredukciós ezüstözés)	0,1 ... 1,2 µm
OSP/Entek (Organic Soldering Preservative)	Szerves (felületi oxidációt gátló adalékot tartalmazó) védőfilm	0,1 ... 0,6 µm
Immersion Gold (Imm Au)	Aranyozó oldatba mártással kémiai bevonatképzés (kontaktredukciós aranyozás)	Au alatt Ni: 2,5 ... 5 µm Au: 0,05 ... 0,1 µm
Hard Gold	Kemény arany	Au alatt Ni: 3,2 ... 3,8 µm Au: 0,6 ... 1 µm



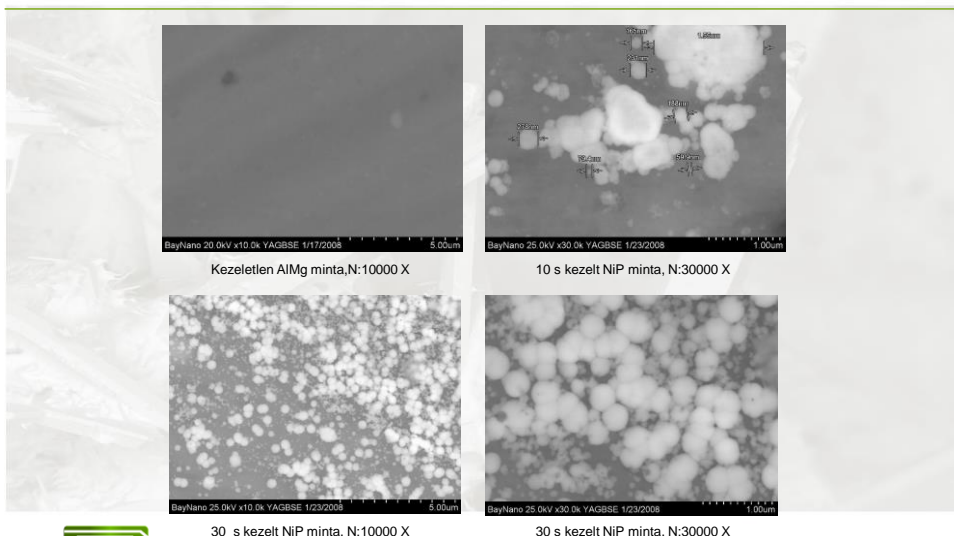
A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Kémiai nikkelfoszfor bevonat



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Kémiai nikkel-foszfor bevonat



30 s kezelt NiP minta, N:10000 X

30 s kezelt NiP minta, N:30000 X

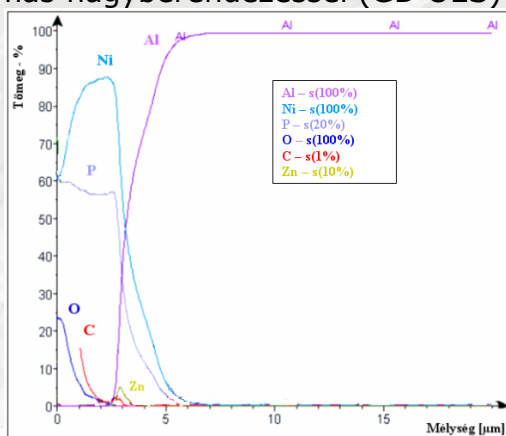
PhD munka,
Szirmai Georgina



Tanszéki előzmények



Kémiai (vegyi) nikkelezés - mélységprofil-elemzésre is alkalmas nagyberendezéssel (GD OES) vizsgálva

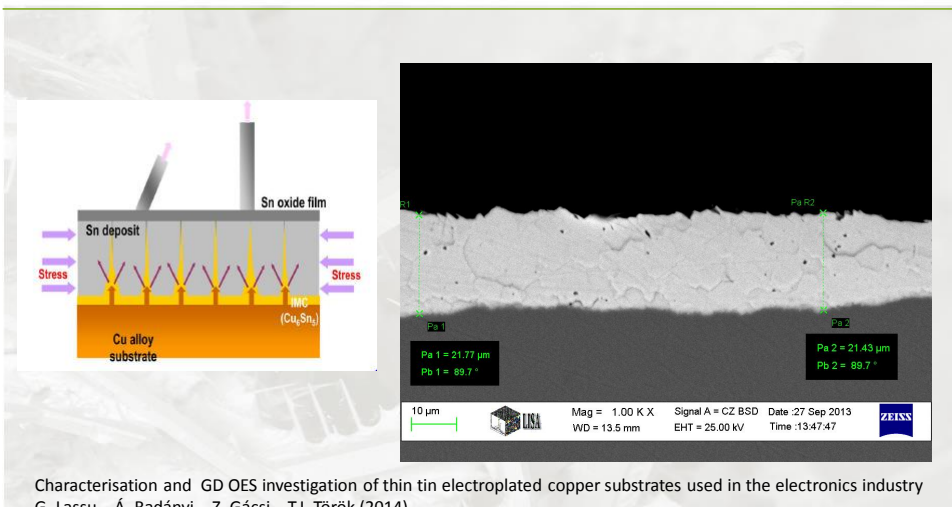


MTA Dr, 2006

PhD disszertációk



Galvánón-bevonatos előkezelés



Characterisation and GD OES investigation of thin tin electroplated copper substrates used in the electronics industry
G. Lasso – Á. Radányi – Z. Gácsi – T.I. Török (2014)



A projekt az Európai Unió támogatásával,
az Európai Szociális Alap
támogatásával valósult meg.

Ezüst(bevonatok) „feketedése”



A londoni Viktória és Albert Múzeum ezüst tárgyakat kiállító részlegének felújítása kapcsán készült tanulmányban szereplő általános megfigyelések

- Az ezüst feketedésének feltétele min. 70-80 % RH
- Kapillár-kondenzáció: a felületre kondenzálódott vízfilmben indul el a feketedés
- A feketedést zömében ezüst-szulfid adja
- Szerves kénvegyületek (a hidrogén-szulfidhoz képest) gyorsabban okoznak feketedést
- A réz-, és a vasszennyezés is hozzájárul az intenzívebb feketedéshez (elektrokémiai hatás)
- Töményebb hidrogén-szulfid jelenlétében a nitrogénoxidok és a klór is gyorsítja a szulfidálódást
- Klór gáz (pl. a fehérítő szerekből) és a nátrium-klorid (pl. izzadságból) is reagál az ezüsttel (AgCl korr. termék)
- Korom és por hatására ez a fehér korróziós termék koszos, feketés lesz
- UV → apró szemcsés Ag és vegyületei keletkezhetnek, amelyek feketének látszhatnak
- 240 nm alatti tartományban erőteljesebben
- Az UV-nek jobban ellenálló védőlakkok
- Nanoezüstös szől: „surface plasmons” sárga szín
- A tisztított Ag 3 nap után megfeketedhet
- Cellulóz-nitrát (nitrocellulóz) alapú lakk, inhibitorok

Masamitsu Inaba: Tarnishing of Silver: A Short Review. Science Group, Conservation Department



A projekt az Európai Unió támogatásával,
az Európai Szociális Alap
támogatásával valósult meg.

Ezüst felületek védelme, tisztítása



Ezüst tisztításához a V & A Múzeumban használatos

- **Goddard's Hotel Silver DipTM, Johnson Wax**
(ásványi anyagok , savakat, felületaktív anyag, fertőtlenítőszer és szerves komplexképzők szabadalmaztatott keveréke)
- **Goddard's Long Term Foaming Silver PolishTM, Johnson Wax**
(vizes diszperziója felületaktív anyagoknak, finom vörös csiszolóporoknak, kovaföldnek, feketedést gátló adaléknak, illatosítónak és engedélyezett tartósítószernek)
- **Goddard's Long Term Silver ClothTM, Johnson Wax**
(átitott szövetanyagban: víz, alkohol, kovaföld, inhibitor, felületaktív anyagok, sűrítő, festék, parfüm és fémszappan)

Az inhibitorokat tartalmazó tisztítószer

Lins, A., McMahon, N., The inhibition of silver tarnishing, Current problems in the Conservation of Metal Antiquities, Tokyo National Institute of Cultural Properties, 1989, pp. 135-162.

Singh, I., Sabita, P., Alterkar, V.A., Silver tarnishing and its prevention. A Review, Anti-Corrosion Methods and Materials, 1983, 30 (7), pp. 4-8.

Védőlakkok

FrigileneTM (Wm. Canning Ltd.): cellulóz-nitrát alapú lakk
Paraloid B72TM (Rohm Haas)

Rézre és bronzra a *ParaloidB44-et is vizsgálták*
(The comparison of organic protective layers on bronze and copper. **T. Kosec et al.**, *Progress in Organic Coatings* 69 (2010) 199-206)

[3M Anti Tarnish Strips 2x7 inch](#)



Réz hordozón ezüstbevonat



Réz hordozóra (szubsztrátra) ezüstbevonat képezhető, illetve leválasztható:

- Fizikai kondenzációs módszerekkel (fémgőzölés vákuumban; katódporlasztás /PVD; ALD; stb./
- Elektrokémiai redukcióval ezüstsó tartalmú vizes oldatokból (galvántechnikai módszerek)
- Kémiai redukcióval (*electroless reduction*) ezüstsó és alkalmas redukálószer tartalmú vizes oldatokból (feltehetően nemvizes oldatokból is?)
- Kontaktredukciós (*cementation; displacement reaction*) módszerrel ezüstsó tartalmú vizes oldatokból (feltehetően nemvizes /pl. etalonos/ oldatokból is?)
- Egyéb lehetőségek?



Rézre ezüst leválasztása kontaktredukcióval



- A fémkinyerést, ill. visszanyerést célzó hidrometallurgiai alkalmazások esetében (ún. cement ezüst leválasztása során) egyáltalán nem cél a jól tapadó és egyenletes bevonatképzés
- Ezüstréteg kialakítása érdekében viszont általában kifejezetten jól tapadó és egyenletes bevonat leválasztása a feladat
- A kontaktredukciós leválasztás körülményeinek alkalmas megválasztásával lehet mindezt érdemben befolyásolni
- Ezüstionokat kis koncentrációban tartalmazó vizes oldatokból a rézre ezüstleválást befolyásoló paraméterek hatását és a cementációs reakció kinetikáját tárgyaló egyik összefoglaló tanulmány: **I.M. Ritchie**, S.G. Robertson: *A capacitance study of the silver(I)/copper displacement reaction (Cooperation Research Center for Hydrometallurgy, Murdoch University) J. Appl. Electrochem. 27 (1997) 59-63*
Forgó réz korong elektródra ezüstleválást vizsgálták a lazán leválás (I.) és a kompakt rétegleválás (II.) eseteire:

I. $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$ (pH~1)

II. $\text{AgCN} + \text{NaCN} + \text{NaOH}$ (pH~13)



Ezüstöző (*Imm Ag*) fürdő fejlesztése mikroelektronikai célra



Alkalmazástechnikai szempontú összefoglaló tanulmány:

*Optimizing Immersion Silver Chemistries For Copper
(D. Charyk et al., Technic Inc Cranston RI)*

'DOE' statisztikai kísérlettervezéssel és értékeléssel enyhén lúgos ezüstöző fürdőket fejlesztettek ki és teszteltek, melyek

- *nitrátot nem tartalmaztak,*
- *komplexbépzőket viszont kétfélét, a réz korróziós oldódását elősegítőt és az ezüstöt komplexben tartót egyaránt, melyekkel biztosítani tudták az*
- *ezüstleválás sebességét és végső soron az ezüstbevonat épségét és egyenletességét.*



Réz hordozóra leválasztott ezüstbevonat korróziós viselkedését befolyásolja



A réz és ezüst érintkezésének milyensége (elektromos kontaktus)

Az alap és a bevonat szerkezete (pórusok, kristályos mikro(nano)szerkezet, rácshibák, feszültségállapot, stb.)

Környezet halmazállapota (gáz, folyadék) és összetétele (reakcióképes komponensek: oxigén, nedvesség, kéntartalmú alkotók, stb.)

Elektrolitoldattal érintkezés (kondenzvíz film oldott sókkal, stb.) esetén kontaktredukciós galvánelem típusú korrózió lehetősége (kinetikai hatás is)

Korróziót inhibáló, esetleg gyorsító hatású felületi szennyeződések

Egyéb tényezők



Korróziós folyamatok a rézzel érintkező ezüst esetében



'**Red Plague**' (Vörös pestis) – NACE honlapról /SILVER CORROSION/:

- Rézen képzett ezüstbevonat esetében gyorsabb lehet a Cu korróziója a galvanikus hatás miatt az Ag bevonat pórusainál és repedéseiben

- Oxidáló hatásra barnás-vörös porszerű korróziós termék keletkezik a szabad (vagy szabadabbá vált) rézen

Ag-Cu diffúziós fémpárnál a 150...300 °C-os hőmérséklettartományban inkább csak a szemcsehatár menti diffúzió érvényesülhet.
(vákuumgőzöléssel kvarcra növesztett rétegeket vizsgáltak – A. Bukaluk, 1990; *AES depth profile studies of interdiffusion in the Ag – Cu bilayer and multilayer thin films*; Physica Status Solidi 118, 99-107)

'**Creep Corrosion**' (kúszó korróziós termékek keletkezése) – nedvesség, vízoldható szennyezések, elektrolitok jelenlétében a felületi korróziós termékek a keletkezésük helyétől távolabb is megjelennek: ez például rövidzár kialakulásának veszélyét is előidézhetheti.



Mártóezüstözés (Imm Ag) egyik legújabb alkalmazása



Az „ENIG” (kémiai nikkelt mártással vékonyan aranyozva) eljárásnál olcsóbb

Arany helyett ezüstöt használnak

Kizárólag ciánmentes bevonó műveletekkel dolgozik

Az „ENImAg” jól forrasztható ónnal

Alumínium-huzalozásos kötéshez is kiváló

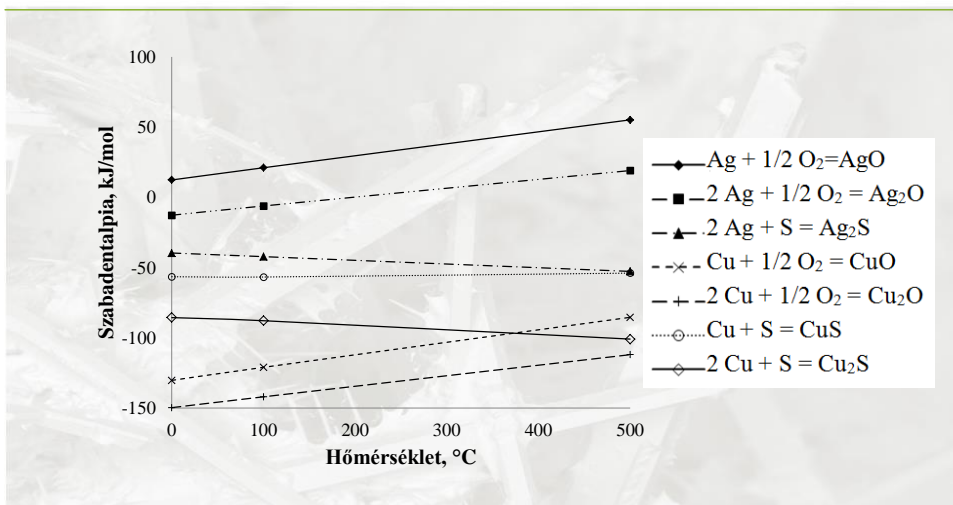
E. Long, L.Toscano, Metal Finishing Jan/Feb 2013 pp12-19

www.metalfinishing.com



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Saját laboratóriumi vizsgálatok: mártóezüstözött rézlemezek



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Saját kísérletek: vegyi mártóezüstözés



1. Felülettisztítás
 - zsírtalanítás
 - súrolás a felületi oxidréteg és egyéb felületre tapadt szennyezők eltávolítása
 - öblítés desztillált vízzel
 - ultrahangos tisztítás acetonban 25 percig
 - öblítés desztillált vízzel
2. Kémiai maratás
 - pácolás 2%-os HNO_3 oldatban (max. 7 perc)
 - öblítés desztillált vízzel
 - Gyors szárítás

3. Mártóezüstözés
 - Ezüstöző fürdőbe mártás maximum 1,5 percig
4. Utókezelés
 - öblítés desztillált vízzel
 - gyors szárítás
 - Ultrahangos tisztítás desztillált vízben 2 percig
 - gyors szárítás



Rézlemez pácoltatban



Rézlemez ezüstöző oldatban

0,1 l Ag-fürdő:

- 0,75 g AgNO_3
- 10 ml 25%-os vizes tömény ammónia oldat
- 10,5 g Nátrium-tioszulfát
- desztillált víz

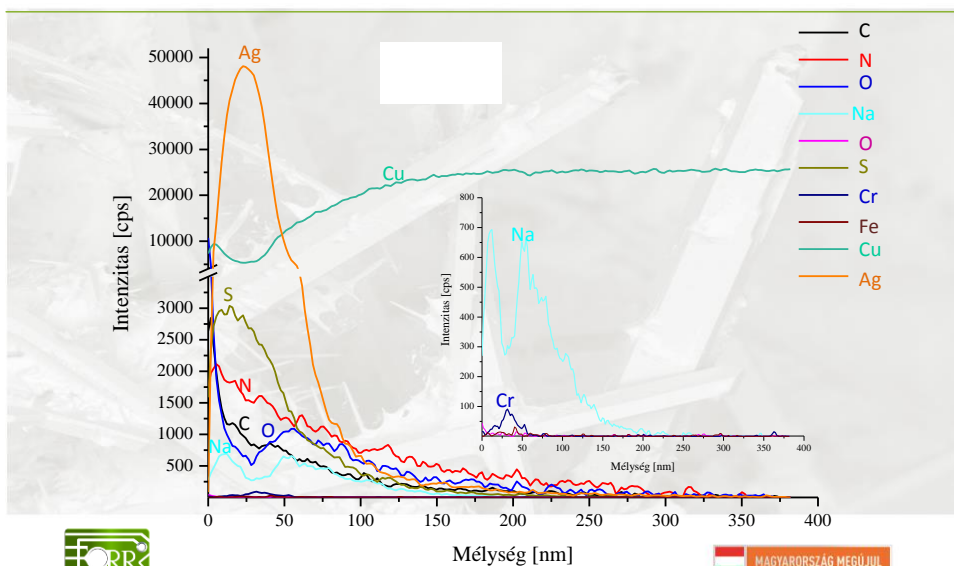


Ezüstözött rézlemezek frissen készítve (bal) és idővel elsárgulva (jobb)



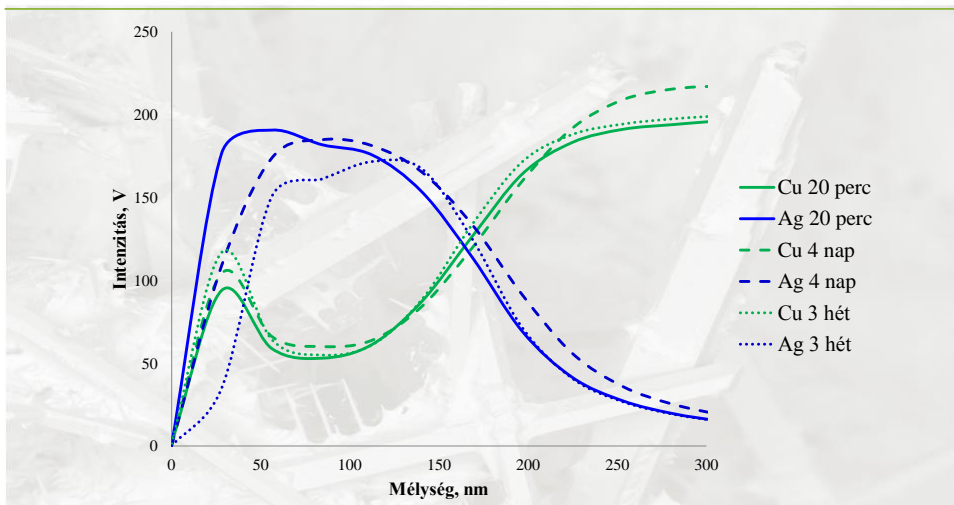
A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Saját laboratóriumi vizsgálatok – ezüstözött rézlemezek SNMS felvétele



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

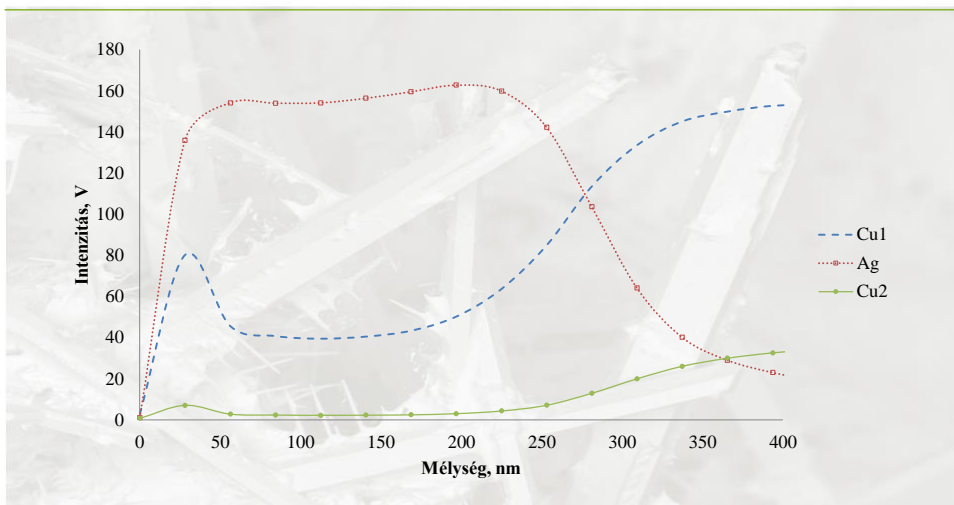
Saját laboratóriumi vizsgálatok – vékony rézréteg megjelenése az ezüstözött rézlemez felületén. GD-OES vizsgálat. (A sárgulás oka?)



Egyszer 1,5 percig kezelt ezüst bevonat réz lemezen.
5 minta GD-OES analízis eredményének átlaga.



Ismételt mártással képzett ezüst bevonat



Ötszöri mártással kapott ezüst bevonat réz lemezen.
5 minta GD-OES analízis eredményének átlaga.



Tapasztalatok



A mártó**ezüstözött réz** felületi
elszíneződésének és korróziós károsodásának
ok-okozati összefüggései zömében tisztázottak

Az ezüstözött felületek utókezelése (védő-
passzíváló kezelése) általában ajánlható

Plazmasugaras utókezeléssel való módosításuk
és tisztíthatóságuk kutatását a projekt későbbi
szakaszában tervezzük



Záró megjegyzés



FELÜLETTECHNIKAI CENTRUM (FTC) kiépítése a Miskolci
Egyetemen és a Műszaki Anyagtudományi Kar gesztorálásával
egy további fejlesztési célunk, melyhez

a jelenlegi kutatások (azaz a Forr-ász projekt),

számos fiatal kutató bevonása, és az

érdeklődő ipari partnerek csatlakozása

jelentheti a sikeres tovább építkezés zálogát.





Köszönöm a megtisztelő figyelmet!

"A bemutatott kutató munka a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt részeként az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg"

