

Galwaniczne powłoki metali szlachetnych w elektronice

STAN OBECNY I PERSPEKTYWY ROZWOJOWE

Dramatyczny wzrost cen ropy naftowej i złota, jaki miał miejsce w połowie lat siedemdziesiątych, wywołał panikę nie tylko w sferach bankowych świata, ale także wśród osób odpowiedzialnych za stosowanie metali szlachetnych w przemyśle elektronicznym - głównym konsumencie wytwarzanego na świecie złota. Zużycie złota w przemyśle elektronicznym jest bowiem znaczne i przykładowo w latach 1980 i 1981 wynosiło w krajach kapitalistycznych po około 85,5 tony [1]. Oceniam przy tym, że z tego ok. 17,5 tony zużywane jest do metalizacji próżniowej i do wytwarzania past przewodzących, pozostała część złota tzn. aż ok. 68 ton nakładana jest w procesach galwanicznych, będących przedmiotem niniejszego opracowania.

Odstraszający poziom cen złota wywołał zmianę sposobu myślenia zarówno wytwórców elementów elektronicznych jak i galwanotechników, zajmujących się metalami szlachetnymi.

Poddano krytycznej ocenie konieczność stosowania powłok złota na konkretnych elementach elektronicznych oraz - jeśli powłoki takie są jednak niezbędne - zakwestionowano dotychczasowe, nadmierne grubości warstwy złota. Doprowadziło to już obecnie do głębokich zmian w galwanizerniach pracujących dla elektroniki, a także i dla innych odbiorców wyrobów złożonych.

Zmiany te są procesem ciągłym, a ponieważ wpływają w istotny sposób na koszty wyrobów finalnych, zasługują na ustawiczną, uważną obserwację. Dlatego też omawiając zastosowanie powłok metali szlachetnych w elektronice, scharakteryzuję krótko kąpiele galwaniczne do nakładania powłok złota, środki wiodące do obniżania zużycia złota w galwanotechnice, a następnie przejdę do możliwości zastępowania powłok złota innymi metalami.

Kąpiele galwaniczne stosowane do nakładania powłok złota

Wyróżnienie złota spośród wszystkich innych metali szlachetnych jest uzasadnione szczególną pozycją tego pierwiastka w pokryciach galwanicznych, stosowanych w przemyśle elektronicznym. Ta wyjątkowa rola złota wynika zarówno z dużego zużycia ilościowego, jak i wpływu jaki to ma na końcową cenę wyrobów elektronicznych. Nic też dziwnego, że w literaturze jest wiele artykułów przeglądowych [2, 3] i monografii [4, 5], omawiających kąpiele i powłoki złota. Problemy te zostaną obecnie omówione w sposób skondensowany.

Stosowane w galwanotechnice kąpiele do złocenia można podzielić na następujące główne kategorie:

1. Kąpiele alkaliczne /pH 8.5 - 13/

Kąpiele alkaliczne zostały najwcześniej wprowadzone do praktyki przemysłowej. Oprócz cyjanozłocinu potasowego i soli zwiększających przewodnictwo /fosforanu dwupotasowego i węglanu potasowego/ zawierają duży nadmiar wolnego cyjanku potasowego, co wydaje się jedną z wad tych kąpielei. Ze względu na alkaliczny odczyn, kąpiele te są niedogodne do złocenia obwodów drukowanych, ponieważ trudno jest dobrać fotorezysty odporne na działanie alkali oraz uniknąć ryzyka odklejania się folii miedzianej od podłoża laminatu.

Z chwilą wprowadzenia do praktyki kąpielei kwaśnych, kąpiele alkaliczne zostały wyparte z przemysłu elektronicznego.

2. Kąpiele obojętne /pH 6.0 - 8.5/

Kąpiele obojętne nie muszą zawierać i na ogół nie zawierają wolnych cyjanków. W skład ich, oprócz cyjanozłocinu potasowego i ewentualnych dodatków zmniejszających ziarno powłoki wchodzi: fosforany, cytryniany lub związki chelatowe /np.: EDTA/. Kąpiele te zezwalają na wydzielenie bardzo czystego, miękkiego złota /99,9% Au/ o bardzo dobrej lutowalności, małej liczbie porów i niskim oporze elektrycznym. Z tego względu znalazły zastosowanie w elektronice do złocenia tranzystorów.

Na ogół przed złoceniem z kąpielei obojętnej stosuje się złocenie wstępne /na grubość ułamków mikrometra/ z kąpielei kwaśnej o zmniejszonej zawartości cyjanozłocinu potasowego /ok. 2 g/l/. Zadaniem kąpielei wstępnej jest zwiększenie przyczepności złota i ochrona kąpielei właściwej przed wprowadzeniem zanieczyszczeń pochodzących ze złoconych elementów.

3. Kąpiele kwaśne /pH 3.0 - 6.0/

Kąpiele kwaśne nie zawierają oczywiście wolnych cyjanków. W skład ich obok cyjanozłocinu potasowego wchodzi kwas organiczny /najczęściej cytrynowy/ i jego sole, oraz sole zwiększające przewodnictwo /fosforany/ i ewentualnie środki zmniejszające ziarno i zwiększające połysk /Th, As/.

Kąpiele kwaśne stosowane są powszechnie do złocenia obwodów drukowanych. Z kąpeli kwaśnych można wydzielać czyste powłoki złota /kąpiele o pH 5-6/ lub błyszczące, twarde powłoki stopowe zawierające do 0,5% niklu lub kobaltu, a ostatnio także żelaza.

Kwaśność kąpeli stopowych jest zwiększona do pH 3-5.

4. Kąpiele siarczynowe /pH 8.5 - 10.0/

Kąpiele siarczynowe są jedynymi całkowicie bezcyjankowymi kąpielami galwanicznymi złota posiadającymi wartość handlową. Jest to osiągnięcie ostatnich lat wynikłe ze stwierdzenia trwałości aminosiarczynowych kompleksów Au /I/. Kąpiele te odznaczają się doskonałą wgłębnoscą, w związku z czym nadają się do złocenia bardzo wąskich otworów w obwodach drukowanych oraz do jednoczesnego złocenia ścieżek o bardzo małych i dużych szerokościach. Powłoki otrzymywane z kąpeli siarczynowych są powłokami twardymi o twardości zbliżonej do powłok otrzymywanych z kąpeli kwaśnych z dodatkiem niklu lub kobaltu. W porównaniu z nimi cechują się jednak mniejszą odpornością na ścieranie, wynikającą prawdopodobnie z tego, że nie zawierają węgla, wbudowanego w powłoki nakładane z kąpeli cyjankowych, działającego jako rodzaj smaru stałego. Kąpiele siarczynowe zostały opracowane również w naszym kraju [6].

Środki wiodące do obniżenia zużycia złota na powłoki galwaniczne

Najprostszym sposobem oszczędzenia złota jest zmniejszenie grubości powłoki galwanicznej. Dlatego też celem większości poniżej przedstawionych zabiegów organizacyjnych, technicznych lub technologicznych jest maksymalne obniżenie grubości powłoki, do granic technicznie uzasadnionych.

1. Realistyczne ustalenie wymagań technicznych na elementy pokryte powłokami galwanicznymi.

Producent elementów elektronicznych musi zdawać sobie sprawę, jaką rolę chce nadać nałożonej powłoce galwanicznej. Powinien wiedzieć, czy chodzi o zwiększenie odporności elementów na korozję, czy o lepszą lutowność, czy też o zmniejszenie oporu elektrycznego styku, lub o jeszcze inne parametry. Przy ustalaniu wymagań technicznych rezygnuje się obecnie z nadmiernego marginesu bezpieczeństwa. I tak, od elementów, które z reguły po zainstalowaniu w urządzeniach nigdy nie były z nich wyjmowane, wymagano uprzednio odporności na 500 cykli wyjmowania i przyłączania do układu elektronicznego, obecnie zaś w krajach zachodnich standardowo wymaga się wytrzymania przez te elementy 10 takich cykli.

Zwiększona świadomość roli i ceny powłoki galwanicznej doprowadziła do znacznej redukcji grubości powłoki złota, od rzędu 10 μm w początkowym okresie rozwoju mikroelektroniki, do 2,5 μm standardowo

nakładanych w naszym kraju i 1,5 μm coraz częściej stosowanych w krajach kapitalistycznych. Wspomina się nawet o powłokach złota grubości 0,3 μm [7].

2. Zwiększenie równomierności grubości nakładanej warstwy złota.

Określana w warunkach technicznych grubość galwanicznej powłoki złota jest na ogół grubością minimalną. Ze względu na nierównomierność grubości nakładanej powłoki galwanicznej, w celu osiągnięcia określonej grubości minimalnej należy nakładać powłoki znacznie grubsze.

Z doświadczeń pracowni galwanicznej Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych i z danych literaturowych wynika, że najczęściej grubość nominalna powłoki wynosi ok. 1,5 grubości minimalnej, chociaż w niektórych przypadkach mnożnik ten jest jeszcze wyższy [8]. Niejednorodność grubości nakładanej powłoki galwanicznej spowodowana jest niejednorodnością pola elektrycznego pomiędzy anodami i katodami wanny galwanicznej. Gęstość linii pola elektrycznego jest większa w miejscach mniej oddalonych od anod, a także większa na krawędziach poddanych obróbce galwanicznej przedmiotów, w porównaniu z ich środkami. Ujednorodnienie pola elektrycznego w wannach galwanicznych doprowadza do zmniejszenia rozrzutu grubości nakładanych powłok galwanicznych, a tym samym zbliżenia nominalnej grubości powłoki do wartości minimalnych, co w oczywisty sposób prowadzi do znacznych oszczędności. Następujące czynniki prowadzą do zwiększenia jednorodności grubości powłok:

- a/ Stosowanie kąpeli galwanicznych o zwiększonej wgłębnosci
- b/ Mieszanie kąpeli oraz ruchome katody
- c/ Optymalizacja wzajemnego rozmieszczenia katod i anod oraz stosowanie różnorodnych przesłon zmieniających pole elektryczne w wannie galwanicznej. Chociaż działanie to jest pozornie proste, wymaga jednak dużego doświadczenia. Jest to zadanie szczególnie trudne, jeśli w galwanizerni nakłada się powłoki na różne elementy, znacznie odbiegające od siebie kształtem i wielkością. Warto jednak podkreślić, że postępowanie takie nie wymaga nakładów finansowych, a według Stevensona [8] właściwe rozmieszczenie anod prowadzi do 10-15% obniżenia zużycia złota.
- d/ Zapewnienie możliwości łatwego pomiaru grubości nakładanych powłok. Posiadanie odpowiedniej aparatury kontrolnej nie wpływa bezpośrednio na zwiększenie jednorodności grubości nakładanych powłok, ale zezwala na ograniczenie zapasu bezpieczeństwa, z jakim określa się nominalną grubość powłoki galwanicznej oraz umożliwia kontrolowanie prawidłowości określonego położenia katod i anod. W galwanizerniach nakładających kosztowne powłoki z metali szlachetnych powinny znajdować się betaskopy, umożliwiające szybkie, nieniszczące badania grubości.

3. Zastosowanie procesów galwanicznych zezwalających na uzyskanie zwartych powłok, ze zmniejszoną liczbą porów.

Nakładanie powłok galwanicznych przy zwiększonych gęstościach prądowych powinno prowadzić do uzyskania warstw o zmiennej strukturze i mniejszej porowatości, co z kolei zezwoliłoby na ograniczenie grubości warstw galwanicznych. Proponuje się wprowadzenie dwóch poniższych modyfikacji procesu galwanicznego:

a/ Zastosowanie ultradźwięków w procesie nakładania złota.

Teoretycznie użycie ultradźwięków powinno zezwolić na uzyskanie powłok o mniejszej porowatości, ale metoda ta nie uzyskała szerszego zastosowania, prawdopodobnie ze względu na trudności uzyskania równomiernego rozkładu natężenia ultradźwięków w wannie galwanicznej. Przy tym należy zaznaczyć, że ultradźwięki zmniejszają liczbę porów w powłokach nakładanych z kąpeli kwaśnych, natomiast nie mają wpływu lub nawet pogarszają jakość powłok nakładanych z kąpeli obojętnych i siarczynowych [3].

b/ Zastosowanie prądu pulsacyjnego.

Metoda polega na zastosowaniu krótkich impulsów prądu /o znacznie większej gęstości niż ma to miejsce w metodach konwencjonalnych/, przedzielonych okresami wyłączenia przepływu prądu. Przez czasy przepływu prądu rozumie się czasy rzędu milisekundy z przerwą rzędu 10 ms /lub 0,1 i 1 ms/. Krótki czas trwania impulsu umożliwia stosowanie dużych gęstości prądowych, ponieważ nie doprowadza to do polaryzacji stężeniowej. Duże chwilowe gęstości prądu zezwalają na uzyskanie powłok o małej liczbie porów, co powinno umożliwić zmniejszenie grubości tych powłok. W literaturze ocena metody jest niejednolita; obok ocen pozytywnych lub entuzjastycznych [10-14] spotyka się sceptyczne traktowanie korzyści wynikających ze stosowania prądu pulsacyjnego [8, 15, 16].

Sądzę, że pulsacyjne nakładanie powłok galwanicznych istotnie prowadzi do uzyskania warstw ze zmniejszoną liczbą porów, ale opłacone jest to wysokimi kosztami wykonania przemysłowych zasilaczy, zezwalających na szybkie narastanie i zanikanie impulsów prądowych. Urządzenia laboratoryjne są względnie łatwe do wykonania i prototyp takiego zasilacza został już skonstruowany w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych, natomiast budowa krajowych instalacji dużych mocy, zasilających galwanizernie przemysłowe, może napotkać na trudności, przede wszystkim materiałowe.

4. Stosowanie powłok składających się z różnych warstw metali lub stopów, z powierzchniową warstwą złota.

Jak już wspomniano, zmniejszenie grubości powłoki złota nie może być posunięte zbyt daleko, ponieważ ze względu na wzrastającą liczbę

porów oraz dyfuzję metali podłoża do cienkiej warstwy złota, powłoka ta traci swoje walory. Środkiem zaradczym jest stosowanie odpowiednio dobranych podwarstw innych metali i stopów. Przykładowo, w przypadku zbyt małej grubości galwanicznej powłoki złota na podłożu zawierającym miedź, obserwuje się w miarę upływu czasu zwiększenie oporu elektrycznego styku, na skutek dyfuzji miedzi do złota i następującego po tym powstawania tlenków miedzi w styczności z powietrzem. Bariere przeciwko dyfuzji miedzi jest warstwa niklu i to jest właśnie typowa podwarstwa cienkich powłok złota. Należy zaznaczyć, że dalsze obniżanie grubości złota powoduje występowanie dyfuzji również niklu do powierzchni powłoki złota. Dlatego ostatnio wspomina się o podwarstwie stopu niklu z fosforem, mającym zredukowane zdolności dyfuzji do powłoki złota [17].

5. Selektywne nakładanie powłok złota.

Jest oczywistym marnotrawstwem nakładanie drogocennych materiałów na te części elementów, które powłok z metali szlachetnych nie wymagają. Dlatego, całkowite pokrywanie elementów powłokami złota ulega eliminacji, na rzecz nakładania powłok na te części elementów, na których powłoka taka jest absolutnie niezbędna. Osiągnąć to można w niektórych przypadkach bardzo prosto, np. przez zanurzenie w kąpeli galwanicznej jedynie tych części obrabianych galwanicznie przedmiotów, które powinny być pokryte warstwą złota, albo przez stosowanie zapożyczonych z chemigrafii techniki blokowania części powierzchni za pomocą fotorezystów, względnie przez stosowanie maskowania taśmami samoprzylepnymi. Najczęściej selektywne nakładanie powłok galwanicznych wymaga posiadania bardzo drogiej, specjalistycznej aparatury, której koszt zwraca się jednak szybko. W aparaturze tej stosuje się maski mechaniczne /przeważnie z gumy silikonowej/ i natrysk elektrolitu przez odpowiednio ukształtowane dysze. Ze względu na wymuszony, szybki przepływ elektrolitu możliwe jest stosowanie znacznie większych prądów, niż ma to miejsce w konwencjonalnych galwanizerniach, co zwiększa przepustowość urządzeń do selektywnego złocenia i przyspiesza ich amortyzację. W kraju urządzenia do selektywnego złocenia znajdują się w ZPE KAZEL i ZR "Eltra".

Szersze omówienie selektywnego nakładania powłok galwanicznych znaleźć można w artykułach Turnera [18], oraz Grossmana i Vinarickyego [19]. Należy podkreślić, że już obecnie większość zużywanego w światowej elektronice złota nakładana jest selektywnie. Jest to zrozumiałe, ze względu na ewidentne korzyści finansowe wynikające z ograniczenia zużycia złota. W niektórych przypadkach oszczędność złota sięgać może 97% złota zużywanego przy złoceniu całkowitym [8].

Nie ulega wątpliwości, że całkowite złocenie można stosować zasadniczo jedynie w specjalnych zastosowaniach elektroniki lub w przypadku produkcji na niewielką, laboratoryjną skalę.

W masowej produkcji należy ze względów ekonomicznych bezwzględnie stosować złocenie selektywne. Jeszcze bardziej radykalną metodą zmniejszenia kosztów produkcji jest w ogóle rezygnacja z powłok złota. Możliwość zastąpienia powłok złota innymi tańszymi metalami zostanie omówiona w dalszej części niniejszego opracowania.

Powłoki galwaniczne innych metali szlachetnych i możliwości zastosowania zastępczych powłok złota

Złoto od dawien dawna służy jako środek lokaty kapitału, w związku z czym jego cena przekracza wielokrotnie poziom, jaki powinien wynikać z wielkości światowych zasobów i jego niewątpliwych walorów technicznych. Co gorsza, cena ta podlega ciągłym, koniunkturalnym fluktuacjom. Z tych względów usiłuje się nie tylko zmniejszyć zużycie złota, ale i całkowicie je zastąpić innymi powłokami.

Porównanie właściwości powłok złota z właściwościami innych metali szlachetnych powinno ułatwić ocenę możliwości i celowości stosowania ich w elektronice zamiast złota. Szereg własności tych powłok zebrany jest w tabeli 1.

Tabela 1

Charakterystyka powłok galwanicznych

Powłoka	Ciężar właściwy g/cm ³	Temperatura topnienia °C	Twardość HV	Napięcie wewnętrzne 10 ³ PSI	Współczynnik rozszerzalności termicznej	Opór przejścia mΩ	Szacunkowe zużycie w galwanizerniach RFN w 1979 r.
1	2	3	4	5	6	7	8
Złoto miękkie twarde	19,3 17-18	1063	50-100 110-200	30-60	14,3	3-7	10 ton, w tym 6 ton dla elektrotechniki i elektroniki
Srebro	10,5	960	60-130				200 ton. Zdecydowana większość metalu zużyta w przemyśle jubilerskim
Pallad	12,1	1554	280-350	10-100	11,8	12	100 kg - prawie wyłącznie na styki elektr.
Rod	12,5	1966	700-1100	70-140	8,5	11	100 kg. Większość w przem. jubilerskim, część na styki
Ruten	12,3	2310	600-900	60	9,6	15	Niewielkie ilości do celów dekoracyjnych oraz na styki elektryczne

1	2	3	4	5	6	7	8
Platyna	21,5	1773	350-500	500	9,0	12	Zużycie bardzo niewielkie
Osm	22,6	3050					Nie stosowany
Iryd	22,6	2454					Nie stosowany

Ostatnia rubryka tabeli 1 ilustruje zaawansowanie prac wdrażających dany metal do przemysłu, przy czym obejmuje całkowite zużycie poszczególnych metali w galwanotechnice, niezależnie od użytego typu kąpieli. Tak więc, np. 10 ton złota zostało wydzielone ze wszystkich użytkowanych kąpieli, w postaci złota czystego, twardego lub będącego składnikiem stopów.

Bardzo interesujące jest również porównanie cen metali szlachetnych i kosztów nałożenia powłoki galwanicznej zebrane w tabeli 2.

Tabela 2

Porównanie cen metali szlachetnych i kosztów materiałowych nałożenia powłoki galwanicznej wg /20/ i /21/, uzupełnione cenami giełdowymi w dniu 87.02.09 i 89.01.18, cytowanymi za Frankfurter Allgemeine Zeitung.

Metal	Cena 1 g w DMz				Koszt nałożenia powłoki 1 $\mu\text{m}/\text{dm}^2$ w DMz			
	79.10.15	84.01.12	87.02.09	89.01.18	79.10.15	84.01.12	87.02.09	89.01.18
Ruten	3,85	6,65	-	-	0,45	0,82	-	-
Rod	52,10	36,20	-	-	6,51	4,53	-	-
Pallad	11,00	16,05	8,35	8,80	1,32	1,94	1,01	1,06
Srebro	1,06	-	0,34	0,36	0,11	-	0,04	0,04
Platyna	36,35	36,50	32,8	32,75	7,82	7,85	7,05	7,04
Złoto	23,65	35,91	25,92	24,47	4,56	6,93	5,00	4,72

W tabeli 2 porównane są ceny giełdowe metali szlachetnych w różnych latach, wyrażone w markach zachodniemieckich. Należy pamiętać, że na zmiany ceny metali nakłada się zmieniająca się wartość marki względem dolara amerykańskiego.

Nie przeszkadza to prześledzić ogólne tendencje i porównać wzajemne relacje cenowe. Zwraca uwagę gwałtowny spadek ceny rodu w roku 1984 w porównaniu z rokiem 1979. Jest to ilustracją zmienności wzajemnych relacji cen metali szlachetnych, w zależności od aktualnego popytu

i podaży tych metali. W związku z tym należy z dużą ostrożnością podchodzić do oceny opłacalności poszczególnych powłok galwanicznych, w szczególności przy sporządzaniu prognoz długoterminowych. Przykładowo, obecnie atrakcyjny cenowo pallad może stać się metalem bardzo droгим, w przypadku jego masowego zastosowania w charakterze katalizatora w urządzeniach do oczyszczania gazów spalinowych w samochodach benzynowych.

Przy analizie tabeli 2 należy zwrócić uwagę na zmieniony stosunek kosztów materiałowych nakładania powłok galwanicznych o tej samej grubości, w porównaniu ze stosunkiem cen metali szlachetnych. Jest to rezultatem różnicy ciężarów właściwych tych metali /tabela 1/, która sprawia, że niektóre powłoki /np. palladowe/ są relatywnie tańsze niżby wynikało to z notowań giełdowych.

Krótkie charakterystyki powłok galwanicznych poszczególnych metali szlachetnych zostaną przedstawione poniżej.

SREBRO

Powłoki srebrne są bardzo mało odporne na czynniki klimatyczne, w związku z czym jakość ich znacznie się pogarsza, w miarę upływu czasu przechowywania. Chociaż, ze względu na niską cenę, powłoki srebrne są często stosowane, walory ich odbiegają od powłok złotych. W Polsce, FP TEWA w szerokim zakresie przeszła z ażurów złożonych na ażury srebrzone. W moim przekonaniu jest to działanie ryzykowne, ponieważ łączy się ze zbyt dużym obniżeniem jakości wyrobów i może być traktowane tylko jako rozwiązanie tymczasowe.

ROD

Obecnie można uzyskiwać z kąpeli galwanicznych powłoki rodowe drobnoziarniste, bez pęknięć. Do zastosowań technicznych stosuje się kąpiele siarczanowe, powłoki dekoracyjne nakłada się częściej z kąpeli fosforanowych. Stosowanie powłok rodowych jest technicznie uzasadnione /bardzo duża twardość i odporność na ścieranie/, ale dotychczas wyjątkowo wysoka cena tego metalu ograniczyła jego zastosowanie do kontaktów pracujących pod dużym obciążeniem /np. przełączniki obrotowe/.

RUTEN

Z kąpeli galwanicznych nie można obecnie uzyskiwać nie popękanych powłok grubszych niż 2 μm . Z tego powodu zastosowanie tego metalu jest bardzo ograniczone. W przyszłości należy się liczyć ze zmianą tej sytuacji.

PLATYNA, OSM, IRYD

Metale te praktycznie są w elektronice nie stosowane, przy czym nie istnieją w ogóle wartościowe kąpiele, z których można by wydzielać powłoki irydu, a kąpiele związków osmu dopiero teraz zaczęto opracowywać.

Walory platyny nie przeważają wysokiej ceny tego metalu, w związku z czym trudno przewidywać szersze jej zastosowanie w elektronice.

PALLAD

Powłoki palladowe wydziela się najczęściej z kąpeli bazujących na dwuaminoazotynie palladu lub na bromku palladu. Powłoki uzyskiwane z dwuaminoazotynu palladu wykazują bardzo duże naprężenia wewnętrzne, zmniejszające się znacznie po zastosowaniu obróbki termicznej nałożonych powłok /30 min. w temp. 150°C/. Powłoki uzyskiwane z kąpeli bromkowych są wolne od naprężeń wewnętrznych.

Już od dość dawna zastosowanie powłok palladowych wydawało się interesujące i po gwałtownym wzroście ceny złota wiele firm rozpoczęło próby ich stosowania w elektronice. Początkowy entuzjazm został szybko ostudzony, gdy okazało się, że powłoki palladowe katalizują polimeryzację związków organicznych znajdujących się w powietrzu, co powoduje powstawanie na ich powierzchni warstwy organicznej, zwiększającej oporność elektryczną [17]. Wydaje się, że ratunkiem może być nakładanie na powłokę palladową fletzowej warstwy złota. Innym rozwiązaniem stosowanym już na skalę przemysłową w Europie Zachodniej jest galwaniczne nakładanie powłoki stopowej Pd-Ni. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi, powłoki takie nie mają właściwości katalizujących i mogą być nakładane w warstwach wykazujących bardzo małą liczbę porów i brak pęknięć.

Między innymi handlową kąpiel do nakładania powłoki palladowej zawierającej 21% niklu o nazwie "Pallnic" opracowała firma Engelhard [22]. Podobno powłoka ta charakteryzuje się nie gorszą niż złoto odpornością na korozję i w pełni może zastąpić powłoki złote w elektronice, przy czym jej cena stanowi ok. 1/3 ceny złota. Zaznaczyć jednak trzeba, że w Stanach Zjednoczonych wprowadzenie powłok Pd-Ni w miejsce powłok złota następuje dużo ostrożniej niż w Europie Zachodniej, chociaż zużycie galwanicznie nakładanego palladu i tam wzrosło od 2 ton w roku 1980 do 6 ton w roku 1985 [25].

POWŁOKI STOPOWE ZŁOTA

Powłoki stopowe złota zostały już wcześniej scharakteryzowane, należy natomiast wspomnieć, że jedną z możliwości obniżenia kosztów powłoki galwanicznej jest nakładanie - zamiast czystego złota lub złota twardego /0,1 - 0,5% Ni lub Co/ - powłok stopowych, zawierających obniżoną ilość złota. Znana jest duża liczba takich stopów o bardzo zróżnicowanym składzie. Typowym przykładem jest stop Au /75%/, Cu /14%/, Cd /11%/, wykazujący bardzo dobrą odporność na ścieranie. Na ogół stopy te cechują się obniżoną odpornością na korozję. Nakładanie cienkiej, powierzchniowej warstwy czystego złota może jednak tę odporność zwiększyć.

POWŁOKI Z METALI NIE SZLACHETNYCH

Wysoka cena złota sprawiła, że w niektórych przypadkach próbuje się stosować powłoki z metali nieszlachetnych, zdając sobie sprawę, że jest to rozwiązanie wymuszone względami ekonomicznymi. Najczęściej stosuje się powłokę cynową, lub powłokę stopową cyna-ołów. Jako materiał kontaktowy mogą być tego rodzaju powłoki stosowane na kontakty pracujące pod dużym naciskiem lub przeznaczone do niewielu cykli przyłączania i wyłączania. Należy przy tym pamiętać, że kontakty pokryte cyną lub stopem cyna-ołów nie mogą współpracować z innymi materiałami /np. powłokami złota lub palladu/ ze względu na bardzo duże różnice twardości pomiędzy cyną /lub stopami cyny/ i wszelkimi innymi metalami [1].

Niezależnie od powłok na bazie cyny, czynione są próby zastosowania także innych metali nieszlachetnych, np. powłok niklowych, ewentualnie z powierzchniową warstwą złota.

DYSKUSJA

Poziom cen światowych sprawił, że głównym problemem lat osiemdziesiątych w galwanotechnice metali szlachetnych jest ograniczenie zużycia złota lub maksymalne jego wyeliminowanie z przemysłu elektronicznego i zastąpienie powłokami innych metali lub stopów. Nie jest to zadanie łatwe, ponieważ właściwości złota predysponują ten metal do elektroniki. W szczególności decyduje o tym doskonała lutowność, łatwość wykonywania połączeń elektrycznych, mały opór przejścia i wytrzymałość na czynniki korozyjne. Natomiast odporność na ścieranie nie jest już tak doskonała i pod tym względem znacznie lepszą powłoką jest rod, a nawet pallad i stopy palladu. Z tego względu sędzę, że w przyszłości może się zwiększyć różnorodność stosowanych w elektronice powłok galwanicznych, w zależności od funkcji jakie pełnić ma dany element poddawany obróbce galwanicznej. Różnorodność nakładanych powłok może być wzmocniona przez ustalenie różnych wymagań technicznych dla elementów przeznaczonych do sprzętu profesjonalnego, powszechnego użytku oraz specjalnego przeznaczenia.

Wydaje się jednak, że po kilku latach intensywnych badań głównym faworytem na następcę, a raczej zastępcę, złota jest pallad, w szczególności stop palladu /79%/ i niklu /21%/. Zastosowanie w elektronice stopu palladu i niklu rośnie w Europie Zachodniej, przy czym doniesienia literaturowe wskazują na bardzo dobre właściwości powłoki galwanicznej, przy znacznie obniżonej jej cenie /cena palladu wynosi ok. 30% ceny złota/. Więści te powinny być przyjęte z radością przez galwanotechników, ponieważ - w przeciwieństwie do kąpiei złotych - galwaniczne kąpiele palladowe są nieszkodliwe dla zdrowia, a ich zastosowanie przyniesie dodatkowe oszczędności związane z rezygnacją z oczyszczalni ścieków cyjankowych.

Jednym z głównych zastrzeżeń podnoszonych w literaturze zachodniej jest aspekt strategiczny masowego przejścia z powłok złotych na powłoki na bazie palladu. Szacuje się bowiem, że Związek Radziecki dostarcza na rynki światowe aż 60% całkowitej ilości zużywanego palladu [23], [24]. Biorąc pod uwagę, że złoto sprowadzane jest obecnie za waluty zachodnie, sytuacja taka może być bardzo korzystna dla przemysłu krajowego.

Przytaczając walory powłok bazujących na palladzie, należy zwrócić uwagę na to, że stosowanie złota w elektronice ma za sobą wieloletnie doświadczenie, natomiast różnorodne powłoki palladowe dopiero są wprowadzane do przemysłu elektronicznego. Pallad jest więc obecnie w takiej samej pozycji jak było złoto w latach pięćdziesiątych. Dlatego zastępowanie złota powinno następować ostrożnie, w sposób kontrolowany, w celu uniknięcia przykrych i kosztownych niespodzianek.

Tendencje zarysowujące się w galwanotechnice metali szlachetnych dla potrzeb elektroniki, skłoniły Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych do podjęcia prac nad technologią galwanicznego nakładania powłok palladowych i palladowo-niklowych. Prace te zakończyły się sukcesem i już od roku powłoki tego typu nakładane są usługowo dla rozmaitych instytucji naukowych i przemysłowych. Wyniki dotychczasowe wskazują na to, że powłoki te nadają się w szczególności na elementy stykowe.

Szczegółowa charakterystyka tych powłok i stosowanych technologii zostanie podana w artykule przygotowywanym obecnie do druku.

LITERATURA

1. Baker R.G.: Palumbo T.A., Contact Materials - A Science in Transition, Plating 70/12/, 63-66 /1983/.
2. Deuber J.M.: Gold Plating, Metal Finishing, 81/10/, 47-50 /1983/; 81/11/, 35-38 /1983/.
3. Das Vergolden von Leiterplatten, Galvanotechnik 71/11/, 1291-1303 /1980/.
4. Socha J.: Złocenie galwaniczne, Wydawnictwo Instytutu Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa 1979.
5. Gold als Oberfläche, Praca zbiorowa, Eugen G. Leuze Verlag, 1982.
6. Inglot B., Socha J., Daroszewska M.: Galvanotechnik 74/11/, 1291-1299 /1983/.
7. Einsatz und Ersatz von Gold in der Elektronik, Metalloberfläche 35/4/, 137-139 /1981/.
8. Stevenson J.S.: Praktische Betrachtungen zur Optimierung des Goldverbrauchs sowie zur Schichtdickenreduzierung in der Leiterplatten und Steckverbinder Industrie, Galvanotechnik 71/1/, 21-28 /1980/.
9. Barnes C., Ward J.J.: The Use of Ultrasonic Agitation in Gold Plating for Electronic Applications, Trans. IMF, 55, 101-103 /1977/.
10. Erhardt J., Nowacki H.: Anwendung des Pulse-Plating-Verfahrens zur Vergoldung von Steckverbindern, Metalloberfläche 36/9/, 405-410 /1982/.
11. Paatsch W.: Pulse Plating., Galvanotechnik 70/11/, 1111-1115 /1979/.
12. Paatsch W.: Pulse Plating, Galvanotechnik 72/12/, 1330-1333 /1981/.
13. Muurphy M.: To Pulse ... or Not to Pulse, Metal Finishing 76/6/, 77-79 /1979/.
14. Pulse Plating brings benefits, Finishing Industries, August 1979, 28-29.
15. Wang Y.Y., Tung C.S., Wan C.C.: Application of Pulsed Current to Gold Plating, Metal Finishing 78/9/, 21-25 /1980/.
16. Blair A.: Überlegungen zum Vergolden mit Impulsstrom, Metalloberfläche 34/5/, 201-203 /1980/.
17. Turn I.C., Owen E.L.: Plating 61/11/, 1015-1018 /1974/.
18. Turner D.R.: Selective Plating - An Overview, Metal Finishing 76/10/, 19-23 /1978/.
19. Grossman H., Vinaricky E.: Edelmetalleinsparung in der Elektrotechnik durch selektives Galvanisieren, Jahrbuch Oberflächentechnik 37, 132-141.
20. Kunz P.: Tendenzen der Edelmetallgalvanotechnik, Metall 34/3/, 255-258 /1980/.
21. Wundt K.: Galvanische Abscheidung der Platinmetalle, Oberfläche-Surface 25/7/, 207-212 /1984/.
22. Pallnic: "The performance of gold at a fraction of the cost", Product Finishing 1982/7/, 13-15.
23. Lowenheim F.A.: Edelmetall-Galvanotechnik in der USA-Elektronik, Galvanotechnik 66/6/, 483-485 /1975/.
24. Electronics Platers Probe Reduction of Gold Usage, Plating 67/11/, 36-38 /1980/.
25. Baker R.G., Duva R.: Electrodeposition and Market Effects of Palladium and its Alloys, Plating 73/6/, 40-43 /1986/.

/Tekst dostarczony 1988.02.16/