

Контроль покриття оловом автоматизованого виробництва плат

Стаття призначена пошукам параметрів, які можуть забезпечити якісний контроль та визначення товщини покриття і придатний для автоматичного регулювання процесів виготовлення плат. **травлення плат, металеве покриття, поляризаційні виміри, електрод, електрохімічний еквівалент, коефіцієнт кореляції**

Відновлення водних розчинів травлення друкованих плат є однією з головних задач у створенні замкнутих процесів використання водних ресурсів. Проходячи активною частиною технологічного процесу травлення друкованих плат, водний розчин насичується з'єднаннями міді, спроможними забруднювати значні обсяги води, веде до посиленої експлуатації очисних споруд підприємства, збільшенню стоків на міські очисні системи. Це припускає наявність значних фінансових витрат на забезпечення всього комплексу робіт із нейтралізацією відпрацьованих продуктів травлення й утилізацію відходів.

Одним із найважливіших елементів у зменшенні економічних витрат, зменшення витрат води на технологічні потреби процесу травлення друкованих плат є створення місцевих внутрівиробничих замкнутих циклів повторного використання водних ресурсів із виділенням і утилізацією міді.

Як свідчать вітчизняні та зарубіжні дослідники на підприємствах машинобудування доцільне створення локальних замкнутих систем водного господарства окремих потоків, що містять специфічні забруднення, характерні для даного технологічного процесу чи вузла. Це відпрацьовані миючі розчини, мастильно-охолоджуючі рідини, рідкі відходи фарбувальних камер, концентровані промивні води гальванічних цехів [1,2].

В наш час високих технологій та широкого забруднення навколишнього середовища все сильніше постає питання створення замкнених систем водопостачання з повторним використанням водних розчинів та стічних вод підприємств.

Сучасне виробництво з його динамічними змінами потребує автоматизованих технологій виробництва в тому числі і очистки гальваностоків для забезпечення автоматичного регулювання подачі води, водних розчинів відповідно до технологічного процесу.

У сьогоднішній час для визначення товщини металевого покриття у цехах по виробництву друкованих плат і в гальванічних виробництвах практично єдиним методом є краплинний, рекомендований ГОСТ 9.302-79.

Мінімальна товщина покриття, що може бути виміряна краплинним методом складає 0,265 мкм. Це значно обмежує його можливості при вимірі товщини олов'яних покриттів, нанесених хімічно, тому що їх товщини рідко перевищують 1,0-1,5 мкм. Відносна погрішність методу при цьому складає $\pm 30\%$. Крім того, краплинний метод виміру товщини металевих покриттів не може бути використаний для автоматичного контролю в системах автоматизованого виробництва та управління технологічним процесом.

А це є дуже важливим при виготовленні друкованих плат з відновленням та повторним використанням водних розчинів де необхідні швидкі та надійні методи визначення характеристик.

На жаль на сьогоднішній день відсутні сучасні, надійні та в той же час швидкі методи, які могли б бути використані в автоматизованому виробництві.

Зваживши на вищевказане та на відсутність досліджень в цій царині як в Україні, так і за її межами були розглянуті всі можливі варіанти, що могли б прискорити технологічні операції. Виявилось, що перспективними в цьому відношенні можуть бути електрохімічні методи, які мають високу точність і придатні для використання в системах автоматичного керування [3].

Тому в даній роботі проведені дослідження та запропонована методика хронопотенціометричного виміру товщини олов'яних покриттів на міді, заснована на визначенні кількості електрики, яка витрачена на розчинення металу покриття.

Поляризаційні виміри проводилися з допомогою двухкоординатного потенціометра ПДГ14-002 та потенціостата П-5827М. Олов'яні покриття наносилися хімічним методом у розчині, рекомендованому ГОСТ 9.047-75 на мідні зразки поверхнею 1 см², виготовлені з фольги М1 товщиною 50 мкм. Для дослідження використовували реактиви марок "хч" і "чда". Розчини готувалися на дистильованій воді. Електродом порівняння служив насичений хлорсрібний електрод. Товщина покриття розраховувалася за формулою:

$$\delta = \frac{Q \cdot q}{S \cdot \rho}, \quad (1)$$

де Q - кількість електрики, яка витрачена на розчинення покриття, Кл/см²;

S - площа поверхні зразка, см²;

ρ - щільність олова; 7,28 г/см³;

q - електрохімічний еквівалент олова 6,15·10⁻⁴ г/Кл.

Кількість електрики визначалася по довжині потенціальної затримки на хронопотенціометричних кривих.

Анодні гальваностатичні криві окислювання олова знімалися в розчинах сірчаної кислоти та хлористого натрію, підкисленого соляною кислотою. У кожному з них залежності мали по дві чіткі потенційні затримки. Потенціал початку першої затримки коливався в залежності від складу розчину і застосовуваної щільності струму в інтервалі -0,4...-0,27 В, в розчині сірчаної кислоти складав приблизно +0,2 В, а другий для хлоридних кислих і нейтральних розчинів був близький до 0,00 В.

Візуально було встановлено, що перша потенційна затримка обумовлена розчиненням олов'яного покриття, потенціал другої затримки близький до стандартних потенціалів окислювання міді до двох і одновалентного стану. Відповідність першої площадки на хронопотенціометричних кривих процесу розчинення олова підтверджувалося хронопотенціометричними вимірюваннями на попередньо луджених, гальванічних платинових електродах, для яких спостерігалася тільки перша затримка потенціалу, а потім слідував його стрибок до потенціалу початку виділення кисню чи хлору. Тому для розрахунків і досліджень використовувалася тільки перша затримка потенціалу.

Так як анодне розчинення олова може протікати до двох і чотирьохвалентного станів, попередньо був експериментально визначений його електрохімічний еквівалент у даній реакції і зрівняний з теоретичним значенням.

У цих дослідах на поверхню платинового електрода площею 1,7 см² гальванічного наносили олово зі стандартного розчину при потенціалі -0,5 В протягом 40-400 секунд, а потім хронопотенціометрично визначали кількість електрики, яка витрачена на його розчинення, і розраховували електрохімічний еквівалент. Платиновий електрод з цією метою зважували до і після дослідів. Результати вимірів при температурі 200С, та при щільності струму 20 мА/см² приведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Визначення електрохімічного еквівалента олова при його анодному окислюванні в розчині хлористого натрію, підкисленого соляною кислотою

Маса металу покриття, кг	Час розчинення, с	Кількість електрики, мКл/см ²	Електрохімічний еквівалент, г/Кл
1,45	85	1690	0,00052510
1,8	83	1645	0,00066357
1,2	49	930	0,00071965
2,15	105	2145	0,00057234
1,1	57	1155	0,00050715
5,25	232	465	0,00067773
0,35	16,5	330	0,00054134
4,3	187	3720	0,00068365
2,75	125	2465	0,00064564
6,70	340	6800	0,00058392
3,75	170	3380	0,00064780

Статистична обробка результатів вимірів, яка є результатом розрахунку середньої квадратичної помилки окремого виміру і середньої квадратичної помилки середнього арифметичного показала, що експериментально знайдене значення електрохімічного еквівалента олова дорівнює $0,000655 \pm 0,0000655$ г/Кл. Це практично цілком відповідає його теоретичному значенню $0,000615$ г/Кл і показує, що у даних умовах олово анодно розчиняється з 100% виходом по струму з утворенням іонів Sn^{2+} .

З метою вибору складу розчину для електрохімічного виміру товщини олов'яних покриттів на мідній фользі проводилася оцінка погрішності вимірів по десятих рівноцінних вимірах, при щільності струму 20 мА/см^2 результати якої представлені в табл.2. Еталонним методом при цьому служив ваговий метод, який фактично використовується в промисловості до сьогоднішнього часу.

Таблиця 2 – Результати оцінки погрішності хронопотенціометричного виміру товщини олов'яних покриттів

Спосіб	Концентрація розчину	$\delta \pm \delta_0$, мкм	Δ , %
Хронопотенціометричний	хлористого натрію 80 г/л, підкисленого соляною кислотою 15мл/л	$0,227 \pm 0,023$	-2,2
Хронопотенціометричний	хлористого натрію 80 г/л	$0,211 \pm 0,038$	-8,8
Хронопотенціометричний	розчин сірчаної кислоти	$0,155 \pm 0,0215$	-32,7
Ваговий		$0,231 \pm 0,025$	

Як видно з приведених результатів (табл.2), дисперсія середнього арифметичного була мінімальною в розчині сірчаної кислоти і складала величину не більшу за $\pm 0,0215$ мкм, але й в інших електролітах її значення були не набагато вище, і не перевищували $\pm 0,05$ мкм. Таким чином, було встановлено, що з погляду відтворюваності результатів вимірів усі досліджувані розчини є рівноцінними. Однак, за абсолютним значенням результати, отримані в розчині сірчаної кислоти і у нейтральному розчині хлористого натрію були значно занижені у порівнянні з ваговим методом. Значно краще збігалися з останнім результати вимірів у розчині хлористого натрію (NaCl), підкисленому соляною кислотою. Для них відхилення значень товщин не перевищували 2,22%. Враховуючи викладене вище електроліт, що містить хлористий натрій і підкислений соляною

кислотою (НС1) був досліджений більш докладно.

Була проведена оцінка відтворюваності і стійкості обох методів аналізу (вагового і хронопотенціометричного в зазначеному розчині) за допомогою критерію Фішера. Вона показала, що значення критерію Фішера, обчислене з експериментальних даних (табл.3), дорівнює 1,2, що значно менше табличного значення $F=3,44$ для рівня значимості $\alpha=0,5$. Результати статистичного аналізу вагового і хронопотенціометричного способів визначення товщини олов'яних покриттів, а також розрахунок коефіцієнтів кореляції викладені нижче в табл.3. та табл.4.

Таблиця 3 – Результати статистичного аналізу вагового і хронопотенціометричного способів визначення товщини покриттів

Хронопотенціометричний метод			Ваговий метод		
$\delta_{i, \text{МКМ}}$	$\delta_{, \text{МКМ}}$	σ^2	$\delta_{i, \text{МКМ}}$	$\delta_{, \text{МКМ}}$	σ^2
0,893	0,817±0,019	±0,00310	0,935	0,857±0,017	0,00259
0,776			0,793		
0,728			0,805		
0,765			0,827		
0,808			0,843		
0,871			0,898		
0,878			0,923		
0,817			0,831		
0,821			0,856		

Таблиця 4 – Розрахунок коефіцієнтів кореляції

x_i	$x_i - \bar{x}_i$	$x_i - \bar{x}_i$	y_i	$y_i - \bar{y}_i$	$(y_i - \bar{y}_i)^2$	$x_i \cdot y_j$
0,31	0,00	0,0000	8,52	-7,47	55,84	0,00000
0,32	0,01	0,0002	8,51	-7,469	55,845	0,07475
0,28	-0,02	0,0004	10,5	-5,343	28,547	0,1603
0,35	-0,02	0,0004	12,1	-3,833	14,71	-0,07666
0,35	0,02	0,0004	12,6	-3,23	10,388	-0,12893
0,33	0,03	0,0009	12,8	-3,22	10,387	-0,06445
0,34	0,02	0,0004	12,78	-3,224	10,3878	-0,03224
0,34	0,01	0,0002	12,8	-3,225	10,3881	-0,03225
0,28	0,02	0,0004	13,1	-2,982	8,3685	0,11575
0,32	-0,03	0,0009	14,87	-1,792	3,215	-0,0538
0,32	0,01	0,0001	15,41	-7,472	0,274	0,00532
0,29	0,03	0,0009	15,48	-7,476	0,275	0,02095
0,32	0,02	0,0004	17,68	-5,345	3,0168	0,00001
Ср.0,32		0,0005	15,969		20,3368	0,00149

Це підтверджує рівноцінність обох методів у відношенні стійкості і відтворюваності, і дозволяє остаточно прийняти для подальших досліджень кислий розчин хлористого натрію зазначеного складу. Середня квадратична помилка середнього арифметичного розраховується по формулі:

$$\sigma_0 = \frac{\sigma_x}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{q} - q_i)^2}{n(n-1)}}, \quad (3)$$

де q - середнє значення електрохімічного еквівалента;
 n - число дослідів.

При цьому величина погрішності вимірів складе величину, яку можна вирахувати з виразу:

$$\Delta = \frac{\delta_e - \delta}{\delta_e} \cdot 100\%, \quad (4)$$

де δ_B - товщина покриття, визначена ваговим методом, мкм;

δ - товщина покриття, визначена електрохімічним методом, мкм;

Δ - погрішність вимірів, %.

Залежність товщини покриття від анодної щільності струму, визначена в роботі, не дозволяє зробити однозначних висновків про взаємозв'язок між цими параметрами через значний розкид експериментальних даних. Останній міг бути викликаний дійсним розкидом товщини покриття, що залежить від умов осадження олова, а також погрішностями методу аналізу. На основі викладеного та законів математики була зроблена спроба встановити кореляційний зв'язок між вимірюваною товщиною покриття і щільністю струму розчинення олова. Розрахунок проводився по наступним рівнянням, які приведені нижче:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n}}; \quad \sigma_y = \sqrt{\frac{\sum y_i^2}{n}}; \quad r = \frac{\sum x_i \cdot y_i}{n \cdot \sigma_x \cdot \sigma_y}; \quad x - \bar{x} = r \cdot \frac{\sigma_x}{\sigma_y} (y - \bar{y}), \quad (5)$$

де x - товщина покриття, мкм.

y - щільність струму, мА/см²;

r - коефіцієнт кореляції;

σ - середнє квадратичне відхилення.

У результаті розрахунку були отримані наступні чисельні значення: $\sigma_x = 0,022359$; $\sigma_y = 4,5098$; $r = 0,014687$, по яким обчислено рівняння регресії:

$$\delta = 0.3178 + 0.000072 j, \quad (6)$$

де δ - товщина покриття, визначена електрохімічним методом, мкм;

j - густина струму, мА/см².

Як впливає з чисельного значення коефіцієнта кореляції (табл.4) і рівняння точність визначень товщини олов'яного покриття практично не залежить від застосовуваної щільності струму в інтервалі 8,0...26.5 мА/см², що є зручним із практичної точки зору, тому що не вимагає дорогого і складного устаткування для підтримання визначеної щільності струму.

Аналогічні результати були отримані для випадку олов'яних покриттів менших товщин, що дозволяє зробити певні висновки про запропонований метод визначення товщини покриттів.

Висновки

1. Проведені дослідження показали можливість використання хронопотенціометричного методу для визначення товщини олов'яних покриттів на мідній основі.

2. Визначення товщини олов'яного покриття практично не залежить від застосовуваної щільності струму в інтервалі 8,0...26.5 мА/см².

3. Результати вимірів у розчині хлористого натрію, підкисленому соляною кислотою дають значно кращі результати. Для них відхилення значень товщин не перевищували 2,22%.

4. Спосіб дозволяє вести процес відновлення водних розчинів та вирішувати питання автоматизації виробничих процесів.

Подальші дослідження в даному напрямку, в нашому розумінні, повинні бути направлені на дослідження процесів хроноамперометрії та хроновольтамперометрії та створення математичного апарату забезпечення технологічного процесу повторного використання водного розчину.

Список літератури

1. Гибкие автоматизированные гальванические линии. Справочник. Под общей редакцией В.Л. Зубченко, - М.: Машиностроение. -1989. – С.145-148
2. Коваленко Д.Г. Современное состояние и перспективы развития гальванопроизводства, создание малоотходных, экологически чистых производств //Перспективная технология производства РЭА. – Л.: 1991. - №3 – С.3.
3. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. – М.: Химия. –1988. – С.133.

Статья предназначена поискам параметров, которые могут обеспечить качественный контроль, определение толщины покрытий и пригодный для автоматического регулирования процессов изготовления плат.

The paper is devoted to the parameters searching, that may provide the qualitative control and determination of the covers thickness, and available for the automatic regulation of the boards production processes.