

## Refresh von chemisch Zinn-Schichten

Von Dirk Kaschel, APL Oberflächentechnik, Lörrach

*smartin<sup>®</sup> ist eine chemisch abgeschiedene Rein-Zinnschicht mit einer Schichtstärke von 0,8 µm bis 1,3 µm höchster Qualität, die mit einer von APL mitentwickelten Prozess- und Anlagentechnik aufgebracht wird. Diese Technologie eignet sich hervorragend für die Erneuerung (Refresh) von chemisch Zinn-Schichten, d.h. dem Aufbau der Zinnschicht auf Endschichtstärke >1,0 µm, um so Lötproblemen aus dem Weg zu gehen.*

### 1 Einleitung

Die heutigen Ansprüche an eine Leiterplatte steigen stetig. Vermehrte Komplexität hervorgerufen durch die ständig kleiner werdenden SMD-Bauteile, erfordern immer mehr höherlagige Multilayer mit immer feiner werdenden Strukturen, geringeren Bohrdurchmessern und Blind-Microvias. Gleichzeitig steigen die thermischen Belastungen der Leiterplatten durch höhere Löttemperaturen der Bleifreiprozesse und gestiegenen Lötzyklen je Schaltung. Zweimal Reflow-Löten bei 240 - 250 °C Peaktemperatur mit anschließendem Selektiv-Löten dürfen heute als Standard angesehen werden. Dies stellt auch an die Lötfläche der Leiterplatte enorme Ansprüche. Hinzu kommt ein enormer Preisverfall für Leiterplatten durch die zunehmend steigende Billigkonkurrenz aus Fernost. Dies führt oftmals dazu, dass kaufmännische Gesichtspunkte die qualitativen deutlich übertreffen.

Dieser Preisverfall ist aber auch dafür verantwortlich, dass nicht mehr auf Lager produziert wird, sondern die Fertigungen „Just-In-Time“ gefahren werden. Schon der Ausfall von ein bis zwei fehlerhaften Leiterplattenlieferungen können gravierende Folgen wie Lieferverzögerungen oder Konventionalstrafen nach sich ziehen. Die Kosten übersteigen dann deutlich die Ersparnis beim Einkauf. Bezogen auf die Lötfläche von Leiterplatten bedeutet dies, dass die Beschichtung ökonomisch interessant, qualitativ hochwertig und – wenn möglich – nachbearbeitbar sein muss. Dies alles trifft auf eine Beschichtung mit chemisch Zinn als Endoberfläche zu.

Die Löt- und Einpressoberfläche *smartin<sup>®</sup>* von der APL Oberflächentechnik GmbH (PLUS 7/2008, S. 1398) ist das Produkt aus 15jähriger chemisch Zinn-Erfahrung, einer speziell entwickelten Prozess- und Anlagentechnik sowie einer stabilen und

bewährten Prozesschemie (*Stannatech<sup>®</sup>* von der Atotech Deutschland GmbH).

*smartin<sup>®</sup>* ist im Kostenvergleich der Endoberflächen im mittleren bis unteren Preissegment einzuordnen. Mit *smartin<sup>®</sup>* wird eine Schicht aufgebracht, welche höchsten Ansprüchen genügt und somit HAL (bleihaltig/bleifrei), OSP sowie chemisch Silber substituieren kann. Auch chemisch Nickel/Gold kann ersetzt werden, sofern keine Kontakt- oder Bondanwendungen gefordert werden.

Die chemisch Zinn-Schicht ist heute die einzige Lötfläche, welche technisch problemlos nachgearbeitet bzw. „refresh“ werden kann. Erfahrungsgemäß werden die Eigenschaften der Lötstopmmaske nicht beeinträchtigt. Dieser positive Umstand hilft, hohe Vermögenswerte zu retten, d.h. verzinnte Leiterplatten mit einem schlechten Lötverhalten müssen nicht mehr verschrottet werden. Daher nutzen in letzter Zeit verstärkt Leiterplattenhändler wie auch Bestücker diesen Service.

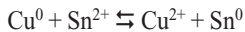
### 2 Prozessablauf

Die nachzubearbeitenden Leiterplatten werden direkt vor dem chemisch Zinn-Prozess eingelegt. Nach dem Passieren der Zinnbäder werden die Leiterplatten anschließend durch spezielle Spülprozesse gereinigt. Dabei durchlaufen sie drei aufeinander abgestimmte Verdünnungsstufen, in denen die meisten störenden Badbestandteile entfernt werden. In einer weiteren Reinigungsstufe werden ionogene Verunreinigungen mit *Ionix<sup>®</sup>* auf der Lötstopmmaske minimiert. Das Aufbringen eines Oxidationsschutzes hilft, beim Lötprozess eine Gelbverfärbung zu verhindern. Danach erfolgt eine 5-fach Kaskadenspülung mit vollentsalztem Wasser. Die Trocknung der Platten wird mit Warmluftgebläsen durchgeführt, wobei die Ansaugluft mikro-gefiltert wird. Anschließend erfolgt eine kontrollierte Abkühlung

auf Raumtemperatur, um einer Betauung vorzubeugen. Durch ein Refreshen wird die chemisch Zinn-Schichtstärke gesamthaft um ca. 0,1 - 0,3 µm erhöht. Viel wichtiger ist jedoch, dass die Zusammensetzung und der Aufbau der Schicht verändert werden.

### 3 Funktionsprinzip

Die Abscheidung des Zinns auf der Leiterplatte erfolgt im Ladungsaustausch mit Kupfer. Dabei gilt, dass für jeden aufgebrauchten 1,0 µm Zinn in etwa auch 1,0 µm Kupfer in Lösung gehen:



Beim Refreshen „Zinn auf Zinn“ ändert sich der Abscheidemechanismus nicht. Auch hier muss eine Wechselreaktion mit Kupfer stattfinden, um zusätzlich Zinn aufzubauen. Eventuell vorhandene Zinnoxid-Schichten werden dabei im ersten Schritt abgelöst und zu Sn-II umgewandelt.

In Abb. 1 ist die Schichtfolge des *smarttin*<sup>®</sup>-Prozesses dargestellt. Eine SnO<sub>2</sub>-Schicht bildet sich im Regelfall unter Raumtemperatur nicht aus; außer-

dem wird dies zusätzlich vom Anlaufschutz verhindert.

Da Chemische Zinn-Schichten im Vergleich zu massiven Metallschichten ein sehr geringes Maß an Porosität aufweisen, ist es möglich, eine erneute Austauschreaktion Cu/Sn herbeizuführen. In chemisch Zinn-Elektrolyten werden während des Refresh-Prozesses das Kupfer aus den intermetallischen Phasen herausgelöst (vorzugsweise aus der η-Phase) und durch neu abgeschiedenes Zinn ersetzt. Je nach Dichtheit der ersten Zinnschicht wächst die Gesamtzinnschicht durch das Refreshen mehr oder weniger stark an (0,1 - 0,3 µm bei 7,5 min Expositionszeit), der Diffusionsschichtanteil nimmt jedoch deutlich ab. So haben zum Beispiel coulometrische Untersuchungen im Vergleich zu Röntgen-Messungen die in Tab. 1 angegebenen Werte ergeben.

Ein beim ersten Verzinnen bereits aufgebracht Anlaufschutz wirkt sich nicht störend aus. Er behindert die „Zinn-auf-Zinn“-Abscheidung nicht. In der Regel ist ein Entfernen der ersten Zinnschicht durch Strippen nicht notwendig. Der folgende Spül-, Trocknungs- und Ablüftprozess erlaubt es, dass die Leiterplatten ohne zusätzliche Reinigung direkt weiterverarbeitet werden können. In der Praxis gehen die refresheten Leiterplatten häufig direkt zur Bestückung.

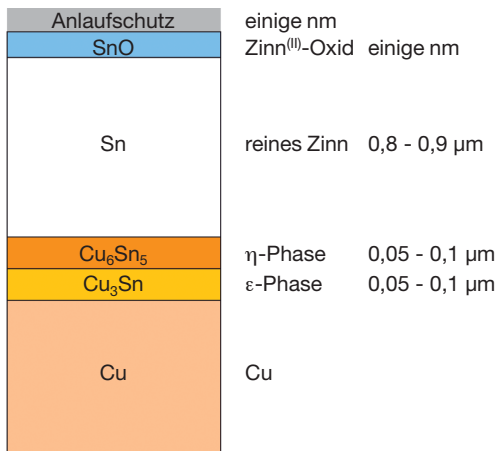


Abb. 1: Schichtaufbau *smarttin*<sup>®</sup>

### 4 Gründe für Refresh

#### 4.1 Überlagerung

Der Hauptgrund für ein notwendiges Refreshen ist eine Überlagerung von Leiterplatten, ggf. verbunden mit Lötproblemen. Die intermetallischen Cu/Sn-Phasen (Diffusionsschicht) wachsen mit zunehmender Lagerdauer. Gleichzeitig können sich – durch unsachgemäße Lagerung – Zinnoxid-Schichten ausbilden. Beide Schichten können die Lötbarkeit der Leiterplatten negativ beeinflussen. Als Grenzlagerzeit werden bei chemisch Zinn-

Tab. 1: Messergebnisse der Zinn-Schichtdicke

	Röntgen	Coulescope	Zuwachs	Diffusionsschicht
vor Refresh	1,03 µm	0,65 µm	–	0,38 µm
nach Refresh	1,19 µm	1,00 µm	0,16 µm	0,19 µm

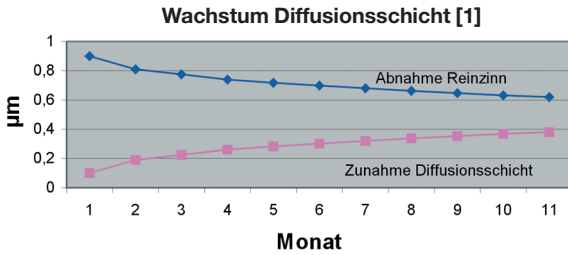


Abb. 2: Lagerung bei Raumtemperatur und 40 - 60 % relativer Luftfeuchte

Schichten im Regelfall 6 Monate angegeben. Zurzeit laufen Langzeitversuche, um die Lagerfähigkeit von *smartin*<sup>®</sup>-Schichten (mit >1,0 µm Schichtstärke) für 12 Monate zu garantieren.

Diese Diffusions- und Oxidschichten können sich negativ auf das Benetzungsverhalten beim Lötén auswirken. Deren Wachstum ist stark abhängig von der Temperatureinwirkung. Zusätzlich zu den durch die Lagerung gebildeten Störschichten erfolgt durch die Lötprozesse ein weiteres Anwachsen derselben, sodass keine 100 %ige Gewährleistung mehr für die einwandfreie Qualität bei allen Lötzyklen besteht. Hier sorgt der Refresh-Prozess dafür, dass diese störenden Schichten abgebaut oder umgewandelt werden und somit die geforderten Lötzyklen anschließend wieder durchgeführt werden können.

#### 4.2 Zu geringe Zinnschicht

Ein weiterer Grund für ein Refreshen ist eine zu geringe Zinn-Schichtstärke. Dies kann bewusste oder unbewusste Gründe haben. Einerseits können keine klaren Vorgaben für die Schichtstärke die Ursache sein. Andererseits können ungeeignete Messgeräte und -techniken die Auslöser sein. Aber auch nachträglich durchgeführte mechanische Prozesse wie beispielsweise das Bürsten von Leiterplatten können zu einer Verringerung der Schicht führen. *APL* empfiehlt für bleihaltige Lötungen eine Schichtstärke von 0,8 - 0,9 µm und für bleifreie Lötungen 1,0 - 1,1 µm Gesamtzinnschicht. Hier muss erwähnt werden, dass bereits bei der Abscheidung von chemisch Zinn eine dünne Diffusionsschicht ausgebildet wird. Diese prozessbedingte Diffusionsschicht ist bei *smartin*<sup>®</sup> nachweislich geringer als bei anderen chemisch Zinn-Schichten.

#### 4.3 Verunreinigungen und Feuchtigkeit

Unsauberes Spülen beim chemisch Zinn-Prozess oder Feuchtigkeitskontaminationen durch unsachgemäße Lagerung oder Verpackung führen häufig zu Fleckenbildung auf der Zinn-Oberfläche. Diese Oxydschichten treten in allen irisierenden Farben auf (Violett, Blau, Gelb, etc.). Handelt es sich hierbei um reine Trocknungs- oder Anlaufflecken, so sind diese durch den Refresh-Prozess „reparierbar“. Eine einwandfreie Lötbarkeit kann somit wiederhergestellt werden. Die Schicht erscheint nach dem Refresh-Schritt meistens einheitlich hell matt. Doch nicht alle Flecken sind durch einen Refresh-Prozess entfernbar. Befinden sich auf der bereits aufgetragenen Zinnschicht z.B. Sulfidverbindungen oder andere Korrosionsprodukte, muss erst das Zinn komplett entfernt und nochmals neu aufgebracht werden. Bei solch einem Fehlerbild empfiehlt *APL*, einen Vorlauf durchzuführen.

#### 4.4 Thermische Belastungen der chemisch Zinn-Schicht

Grundsätzlich empfiehlt es sich, alle Lack- und Siebdruckarbeiten vor einem chemisch Zinn-Prozess durchzuführen. Müssen jedoch aus bestimmten Erfordernissen diese Arbeiten auf den bereits verzinneten Leiterplatten erfolgen und ist im Anschluss ein thermischer Aushärtungsschritt notwendig, erfordert dies ebenfalls ein anschließender Refresh-Schritt. Die Gründe hierfür sind organische Belastungen bzw. Kontaminationen sowie die zunehmende intermetallische Phase. Zusätzliche oder nachträglich durchgeführte Temperprozesse (z.B. durch Umsteigerdruck, Trocknung oder Lackausbesserungen) führen grundsätzlich zu einem Anwachsen der Diffusionsschichten, was letztendlich einer künstlichen Alterung gleichkommt. Die Abnahmegeschwindigkeit der Reinzinnschicht durch Ausbildung der intermetallischen Phasen in Abhängigkeit der Temperatur lässt sich (für  $T$  von 20 - 330 °C) nach folgender Formel annähernd berechnen:

$$\text{Abnahme } (\mu\text{m}/\text{min}) = 0,00208 \cdot e^{-(155-T[^\circ\text{C}])/17}$$

Dies ergäbe bei einer Reflow-Temperatur von 250 °C eine Sn-Abnahme von ca. 0,6 µm/min. Diese Formel muss jedoch mit Vorsicht betrachtet

werden. Untersuchungen seitens *Atotech* als auch durch einen namhaften Endkunden haben gezeigt, dass dem Wachstum der Diffusionsschicht Grenzen gesetzt sind. Dies ist damit zu begründen, dass die unterschiedlichen intermetallischen Phasen, je nach Ausprägung, zunehmend als Diffusionssperre wirken. Aktuelle Untersuchungen deuten auch darauf hin, dass Cu/Sn-Diffusionsschichten keinesfalls unlötbar sind. Das schlechte Benetzungsverhalten ist eher in der Ausbildung von Zinnoxid-Schichten begründet. Deren Wachstum kann durch die Gegenwart von Kupfer (aus oder in der Schicht), welches hier wie ein „Katalysator“ wirkt, in Verbindung mit Luftsauerstoff verstärkt werden [2]. Diesen Erkenntnissen folgend wird bei *smartin*<sup>®</sup> der Kupfergehalt in der Zinnschicht durch entsprechende Verfahrenstechniken so gering wie möglich gehalten.

Sollten jedoch aus technischen Gründen oder bedingt durch das Basismaterial die Leiterplatten vor dem Bestücken getrocknet werden müssen, empfiehlt *APL*, dies in einem Vakuum-Trocknungsschrank durchzuführen. Bereits bei schonenden 50 - 60 °C wird eine schnelle Feuchtigkeitsentfernung erreicht.

#### 4.5 Refresh-Technik als eigenständige Prozessvariante

Der Refresh-Prozess kann auch als eigenständiger Prozess für die Fertigung von Leiterplatten vorgeschrieben sein. Diese Variante setzte sich wie folgt zusammen:

1. chemisch Zinn-Prozess  
(Teilschichtstärke >0,8 µm)
2. Umsteigerdruck mit thermischer Aushärtung
3. Refresh-Prozess (Aufbau der Zinnschicht auf Endschichtstärke >1,0 µm)

Durch diese Verfahrensfolge ist sichergestellt, dass alle freien Kupferstellen auf einer Leiterplatte – auch Umsteiger und Sacklöcher – mit Zinn bedeckt sind. Die einhergehende thermische Belastung

durch den Umsteigerdruck wird durch den zweiten chemisch Zinn-Prozess egalisiert und die geforderte Endschichtstärke von >1,0 µm wird somit erreicht. Aufgrund der Doppelverzinnung bleibt die Lötbarkeit voll erhalten und eine Kupferkorrosion ist ausgeschlossen.

## 5 Fazit

Chemisch Zinn ist eine zukunftsorientierte Lötfläche. Sie kann einfach nachgearbeitet werden, auch wenn bereits der Leiterplattennutzen in Einzelplatten geteilt wurde. In letzter Zeit wurden jedoch vermehrt auch Leiterplatten refreshed, bei denen keine Auffälligkeiten oder bekannte Fehlermuster feststellbar waren. Obwohl die Kriterien Schichtstärke, Lagerzeit, Sauberkeit und optisches Erscheinungsbild angemessen waren, konnten die Leiterplatten oft nach dem ersten Reflowprozess nicht mehr weiter verarbeitet werden.

Nach den Erfahrungen von *APL* liegen diese Ursachen in einer unter Umständen schlechten Prozessführung. Durch den Einbau von organischen Verunreinigungen aus der Lötstopmmaske und anorganischen Stoffen wie Kupfer oder Zinn-IV-Verbindungen wird die Qualität einer chemisch Zinn-Schicht negativ beeinflusst. Generell ist für eine gute Refresh-Qualität eine geeignete Anlagentechnik wie auch ein erfahren geführter Prozess notwendig. Nur so kann sichergestellt werden, dass bereits abgeschriebene Leiterplatten wieder neu zum Leben erweckt werden. Nach den Erfahrungen von *APL* liegt die Erfolgsquote bei über 95 %.

#### Quellen

- [1] „Ageing characteristics of Immersion Tin“, Atotech Deutschland GmbH, Berlin
- [2] T. Hetschel et al.: „Wettability Effects of Immersion Tin Final Finishes with Lead Free Solder“, Robert Bosch GmbH, Stuttgart

#### Kontaktadresse

Dirk Kaschel, Technischer Leiter, APL Oberflächentechnik GmbH, Im Entenbad 17, 79541 Lörrach, Tel. +49/7621/5071, Fax +49/7621/52095, [info@apl-electrolessstin.de](mailto:info@apl-electrolessstin.de), [www.smartin.de](http://www.smartin.de)