

УДК 621.357.7

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА И УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ ОЛОВО-ВИСМУТ

В.К. Василец, А.А. Хмыль, И.И. Кузьмар, Н.В. Дежкунов

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

THE INFLUENCE OF ELECTRIC CURRENT PARAMETERS AND ULTRASONIC OSCILLATIONS ON THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF Sn-Bi ELECTROPLATING COATINGS

V.K. Vasilets, A.A. Khmyl, I.I. Kuzmar, N.V. Dezhkunov

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk

Рассмотрено совместное влияние режима электролиза и воздействия ультразвуковых колебаний на микрорельеф поверхности, состав и свойства покрытий сплавом олово-висмут. Установлено, что применение нестационарного электролиза и ультразвукового стимулирования позволяет оптимизировать параметры осаждения, при которых возможно избежать ухудшения паяемости с одновременным улучшением качества осадка.

Ключевые слова: бессвинцовые сплавы, олово-висмут, нестационарный электролиз, ультразвуковые колебания, микроструктура, склонность к пайке, удельное электрическое сопротивление.

The coefficient of electrolysis mode and ultrasonic oscillations on microstructure, composition and properties of Sn-Bi coatings is considered. It was found that the use of non-stationary electrolysis and ultrasonic stimulation to optimize the deposition parameters, with which it is possible to avoid the deterioration of solderability while improving sludge quality.

Keywords: lead-free alloys, tin-bismuth alloy, non-stationary electrolysis, ultrasonic oscillations, microstructure, solderability, electrical resistivity.

Введение

В настоящее время одной из актуальных проблем радиоэлектроники остается разработка материалов под пайку, не содержащих свинец, так как широко распространенные оловянно-свинцовые припой и покрытия являются особо вредными для человека, их утилизация требует больших финансовых затрат. В соответствии с директивами Restriction of Hazardous Substances (RoHS) и RoHS2 в Евросоюзе запрещено в законодательном порядке применение ряда опасных материалов, в том числе свинца в изделиях, используемых в производстве радиоэлектронной аппаратуры [1]. После вступления в силу указанных директив, надзорные органы Европейского Союза усилили контроль за внутренним рынком. Продукция, не имеющая подтверждающей документации (соответствие RoHS), не допускается к размещению на территории стран-членов ЕС. Большинство технологически развитых стран мира поддержали требования RoHS, и теперь на рынок поступают компоненты, ориентированные на бессвинцовые технологии.

Сейчас в мире не предложено полноценной замены оловянно-свинцовым припоям и покрытиям. Одним из возможных альтернативных материалов является сплав олово-висмут. Однако и этот материал нуждается в усовершенствовании своих свойств. Одним из способов повышения

свойств гальванических покрытий является изменение электрического режима питания ванны во время электролиза (нестационарный электролиз) [2]–[4]. Помимо нестационарного электролиза широко применяются методы механической активации процессов электроосаждения металлов, а также формирование тонких плёнок при воздействии на процесс ультразвуковых колебаний (УЗК) [5].

Цель настоящей работы – изучение совместного влияния нестационарного электролиза и УЗК низкой частоты на микрорельеф поверхности сплава олово-висмут, его состав и функциональные свойства.

1 Методика эксперимента

Покрытие сплавом олово-висмут формировали из электролита следующего состава: сульфат олова SnSO_4 (50 г/л); висмут азотнокислый $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (1,4 г/л); кислота серная H_2SO_4 (125 г/л); антиоксидантная добавка – ЦКН-32 (2 г/л). В качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) введен неонол АФ-9-10 (2–8 г/л). Температура электролита – 18–25° С. Осаждение сплава и контроль режимов электролиза осуществлялись с применением следующего оборудования: высокочастотного источника питания гальванической ванны импульсно-реверсным током ИП 15-5 в комплекте с управляющей ЭВМ и

цифрового осциллографа RIGOL DS1052E. Для ультразвукового стимулирования процесса использовали экспериментальную установку, разработанную в Белорусском государственном университете информатики и радиоэлектроники, включающую генератор УЗГ53-22 с пьезокерамическим излучателем, работающим на частоте 36,7–38 кГц и обеспечивающим мощность акустическую 15 Вт, интенсивность УЗК от 0 до 2,1 Вт/см² [6]. Исследование состава покрытий проводилось рентгено-флуорисцентным методом на спектрометре ElvaX, микрорельефа покрытий – с помощью растрового электронного микроскопа.

2 Результаты и их обсуждение

Влияние УЗК интенсивностью $I = 1$ Вт/см² на структуру и микрорельеф поверхности покрытий сплавом олово-висмут, полученных методом электроосаждения на постоянном токе, представлено на рисунке 2.1. Очевидно существенное влияние ультразвука на микроструктуру поверхности и состав осадка. Из рисунка видно, что на постоянном токе при катодной плотности $i_k = 0,5$ А/дм² формируется неравномерная кристаллическая структура с четко выраженными зернами разного диаметра от 1,7 до 5,8 мкм. Образование неодинаковых по размерам кристаллитов, вероятно, связано с тем, что низкая катодная плотность тока не может вызвать появление большого числа центров кристаллизации и не обеспечивает равномерный рост одновременно всех кристаллических зародышей. При плотности катодного тока 1,5 А/дм² поверхность покрытия Sn-Bi сглаживается, размеры кристаллитов снижаются. Увеличение величины плотности тока до 2,5 А/дм² приводит к существенному увеличению кристаллической шероховатости и разброса размера кристаллитов от 2,2 до 8,1 мкм.

При высоких плотностях постоянного тока, наоборот, получает значительное развитие непрерывно растущая поверхность катода, что приводит к появлению большого числа центров кристаллизации, их относительно равномерному развитию и быстрому росту как в тангенциальном, так и в перпендикулярном направлениях к поверхности подложки. Но, так как возможности для роста кристаллитов в тангенциальном направлении ограничены со стороны соседних растущих кристаллитов, то их развитие происходит преимущественно в перпендикулярном направлении к поверхности. В результате появляется сравнительно мелкозернистая микроструктура, но с крайне неравномерным и развитым микрорельефом. При наложении ультразвуковых колебаний во время электролиза расширяется диапазон рабочих плотностей тока вследствие интенсивного перемешивания электролита. У сформированного осадка сохраняются закономерности, описанные выше, но исчезает граница между зернами, поверхность становится сглаженной и равномерной, при этом размер зерна снижается в пределах 1,2–3,8 мкм даже при $i_k = 2,5$ А/дм².

Установлено, что на развитие микроструктуры покрытия Sn-Bi оказывают влияние снижение выхода металла по току вследствие выделения водорода и величина легирующей добавки в сплаве. Для подтверждения этого нами изучено влияние плотности тока на величину массовой доли висмута в сплаве при сравниваемых режимах электролиза. Как видно из рисунка 2.2, а, при низкой плотности тока 0,5 А/дм² покрытия, сформированные в присутствии ультразвуковых колебаний, имеют в своем составе большее содержание легирующего компонента – 0,08 масс.% без УЗК и 0,32 масс.% с УЗК. Однако при $i_k = 2,5$ А/дм² наблюдается снижение количества

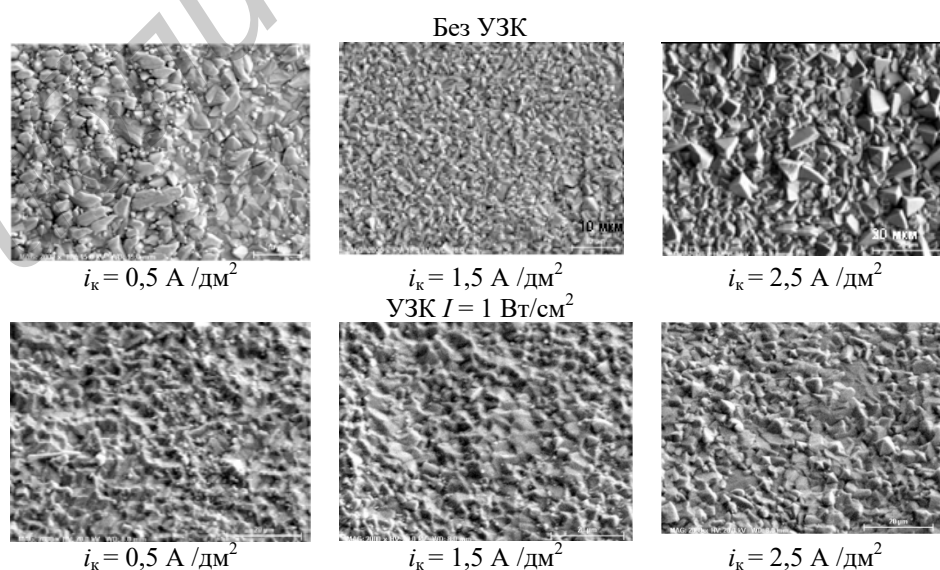


Рисунок 2.1 – Влияние ультразвука на микрорельеф поверхности покрытий сплавом олово-висмут, полученных при электролизе на постоянном токе

висмута в сравнении с покрытиями, сформированными без применения ультразвука – 0,82 масс.% без УЗК и 0,51 масс.% с УЗК.

Такой характер зависимости можно объяснить исходя из характера полученных поляризационных зависимостей (рисунок 2.2, б) [7]. Известно [8], что соосаждение олова и висмута происходит на предельном диффузионном токе. При применении ультразвука, с одной стороны, предельный ток повышается, что значительно ускоряет процесс электроосаждения, но, с другой стороны, площадка предельного диффузионного тока становится короче. Это и объясняет существенно меньшее содержание висмута при $i_k = 2,5 \text{ А/дм}^2$ в осадке, полученном с использованием ультразвуковых колебаний.

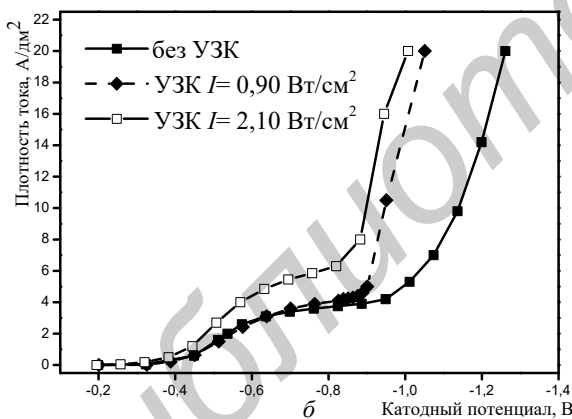
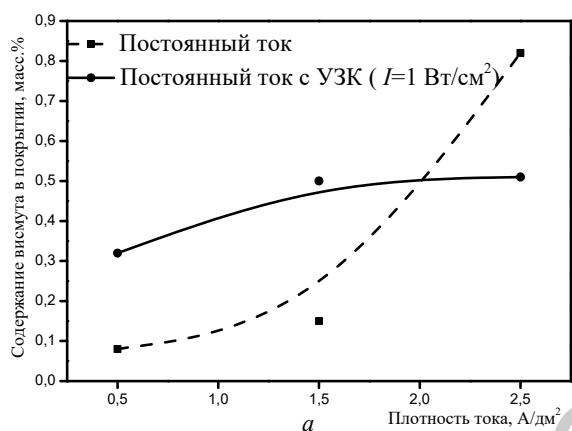


Рисунок 2.2 – Влияние ультразвука на содержание висмута в сплаве (а) и на катодные поляризационные кривые при электроосаждении сплава олово-висмут (б)

Измерено удельное электрическое сопротивление покрытий, осажденных в указанном выше диапазоне плотностей тока под воздействием ультразвуковых колебаний интенсивностью 1 Вт/см^2 (рисунок 2.3). Из рисунка видно, что удельное электрическое сопротивление имеет ярко выраженный оптимум при $i = 1,5 \text{ А/дм}^2$, что хорошо коррелирует со структурой полученных покрытий. Но воздействие ультразвука на процесс электроосаждения повышает величину удельного электрического сопротивления материала

на 0,08–16,20%, что говорит о росте числа линейных дефектов кристаллической решетки и при некоторых режимах повышении концентрации висмута в покрытии.

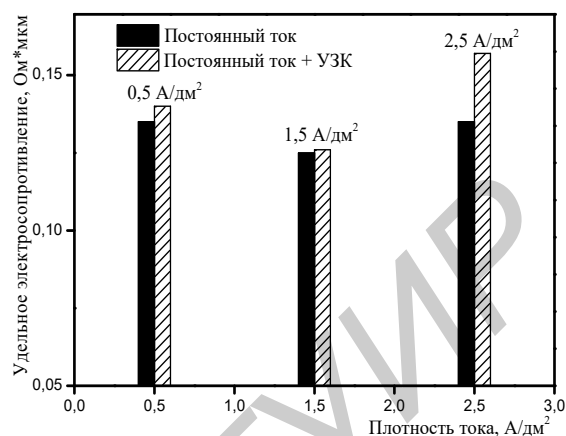


Рисунок 2.3 – Влияние ультразвука на удельное электрическое сопротивление покрытий сплавом олово-висмут, полученных при электролизе на постоянном токе

Исследовано также влияние УЗК интенсивностью 1 Вт/см^2 на морфологию покрытий сплавом олово-висмут, сформированных при следующих параметрах импульсного тока: скважности $q = 5$; частоте $f = 1 \text{ Гц}$ или 1000 Гц ; средней плотности катодного тока $i_{cp} = 0,5 \text{ А/дм}^2$, $1,5 \text{ А/дм}^2$, $2,5 \text{ А/дм}^2$. Установлено, что импульсный ток и ультразвук оказывают заметное влияние на микроструктуру осадка. Так, при низкой частоте импульсного тока (1 Гц) размер зерен уменьшается в два раза, осадок становится более плотным (рисунок 2.4).

Содержание висмута повышается от 0,09 до 0,30 масс.%. При более высокой частоте (1 кГц) и средней плотности тока ($2,5 \text{ А/дм}^2$) поверхность покрытия сглаживается, но применение УЗК заметно не влияет на структуру, однако, содержание висмута снижается в три раза с 0,75 до 0,25 масс.%.
Более расширенное исследование проведено при совместном использовании импульсного тока и ультразвуковых колебаний. Представленные результаты (рисунок 2.5) показывают, что чем ниже плотность тока, тем больше новых центров кристаллизации образуется. При средней плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$ осадок плотный, мелкозернистый. Поверхность усыпана еще более мелкими новыми зернами. С ростом плотности тока размер зерен увеличивается, становятся отчетливо различимы их границы, поверхность осадка сглаживается.

Без использования ультразвука зарождающихся центров кристаллизации меньше, поверхность менее активна (рисунок 2.6). Применение ультразвука на данной частоте позволяет повысить содержание висмута от 0 до 4,23 масс.% при средней плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$ и от 0 до

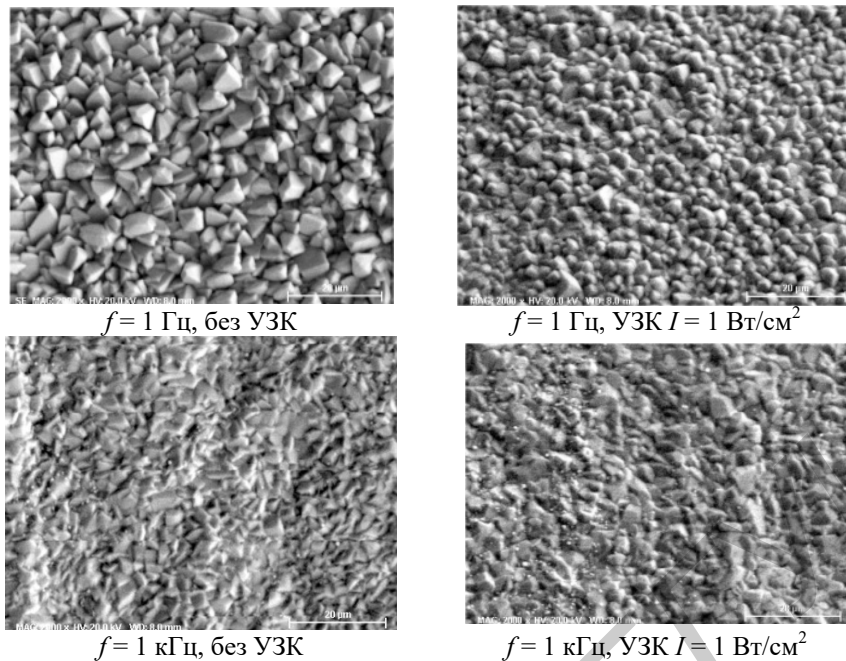


Рисунок 2.4 – Влияние частоты импульсного тока и ультразвуковых колебаний на микрорельеф поверхности и состав осадка, $i_{cp} = 2,5 \text{ A/дм}^2$; $q = 5$

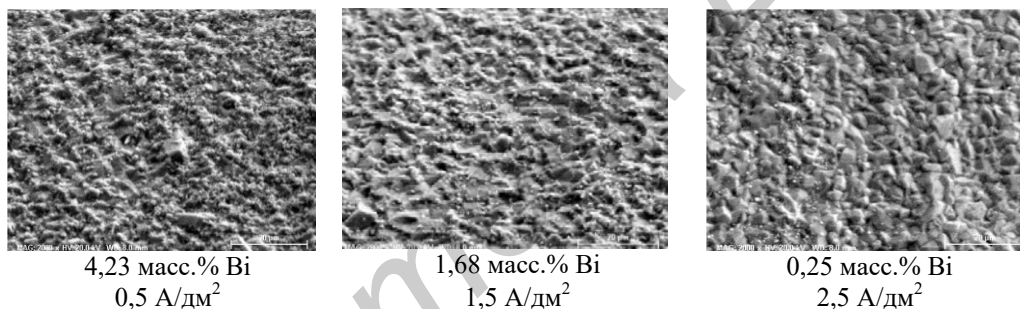


Рисунок 2.5 – Влияние средней плотности импульсного тока и ультразвуковых колебаний на микрорельеф поверхности и состав осадка, $f = 1000 \text{ Гц}$; $q = 5$, $УЗК I = 1 \text{ Вт/см}^2$

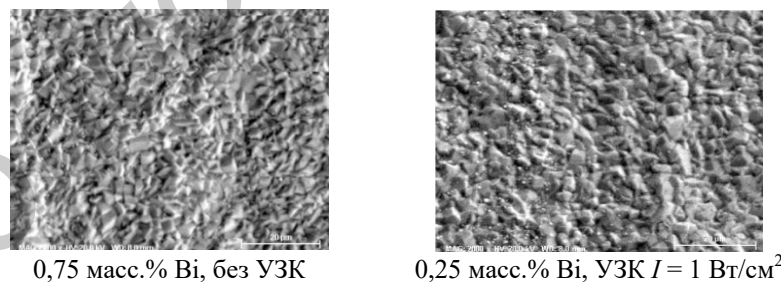


Рисунок 2.6 – Влияние ультразвуковых колебаний на микрорельеф поверхности и состав осадка, $f = 1000 \text{ Гц}$; $q = 5$, $i_{cp} = 2,5 \text{ A/дм}^2$

1,68 масс.% при $1,5 \text{ A/дм}^2$. При плотности тока $2,5 \text{ A/дм}^2$ содержание легирующего компонента уменьшается с 0,75 до 0,25 масс.%, что приводит к снижению и значения удельного электрического сопротивления с 0,173 до 0,164 Ом·мкм.

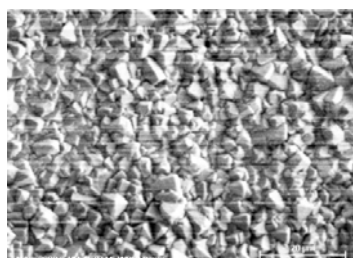
Влияние параметров реверсированного тока и УЗК на структуру и состав сплава олово-висмут представлено на рисунках 2.7, 2.8. При высокой средней плотности реверсированного тока ($i_{cp} = 2,5 \text{ A/дм}^2$) воздействие ультразвука приводит к осаждению чистого олова (содержание висмута – 0 масс.%).

Удельное электрическое сопротивление пленки при отсутствии легирующего компонента снижается от 0,146 до 0,133 Ом·мкм. На снижение удельного электрического сопротивления повлияло изменение микроструктуры осадка. Покрытие становится более однородным, без четких границ между зернами. Изменение средней плотности реверсированного тока позволяет управлять содержанием легирующей добавки висмута в формируемом сплаве. Снижение ее значения до $i_{cp} = 1 \text{ A/дм}^2$ приводит к повышению

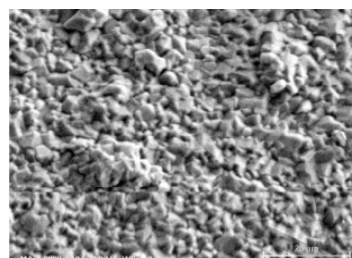
содержания висмута в осадке с 0 масс.% (при $i_{cp} = 2,5 \text{ A/дм}^2$) до 0,49 масс.% (рисунок 2.8). Однако при низкой плотности тока 1 A/дм^2 без воздействия УЗК покрытие крупнокристаллическое, игольчатое. Воздействие ультразвука в данном случае способствует измельчению и сглаживанию осадка.

Обобщенные результаты исследования функциональных свойств покрытий сплавом олово-висмут, полученных при различных режимах элек-

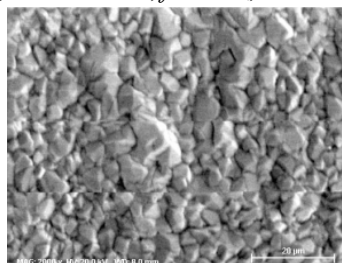
тролиза и воздействию ультразвука, представлены в таблице 2.1. Из таблицы видно, что смачиваемость припоем ПОС61 поверхности свежесозданных покрытий при всех исследуемых режимах отличная (коэффициент растекания припоя составляет 92,55–95,01 %), влияние ультразвуковых колебаний на смачиваемость поверхности покрытия отчетливо заметно при реверсированных режимах электролиза (коэффициент растекания припоя повышается с 80,90 % до 94,5 %).



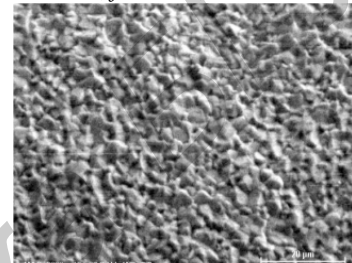
0,76 масс.% Bi, $f = 1 \text{ Гц}$, без УЗК



0 масс.% Bi, $f = 1 \text{ Гц}$, УЗК $I = 1 \text{ Вт/см}^2$

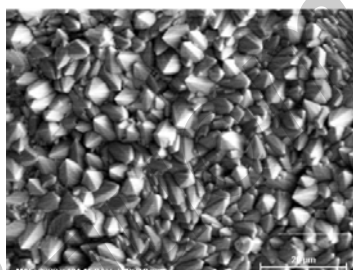


0,47 масс.% Bi, $f = 1 \text{ кГц}$, без УЗК

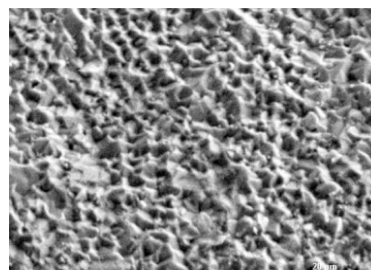


0 масс.% Bi, $f = 1 \text{ кГц}$, УЗК $I = 1 \text{ Вт/см}^2$

Рисунок 2.7 – Влияние частоты реверсированного тока и ультразвуковых колебаний на микрорельеф и состав осадка, $i_{cp} = 2,5 \text{ A/дм}^2$, $\gamma = 1,5$



0,42 масс.% Bi, без УЗК



0,49 масс.% Bi, УЗК $I = 1 \text{ Вт/см}^2$

Рисунок 2.8 – Влияние частоты реверсированного тока и ультразвуковых колебаний на структуру и состав осадка, $i_{cp} = 1,0 \text{ A/дм}^2$, $f = 1 \text{ Гц}$, $\gamma = 1,5$

Таблица 2.1 – Свойства покрытий сплавом олово-висмут, сформированных при воздействии ультразвука

Режим электролиза	Без воздействия УЗК			УЗК $I = 1,02 \text{ Вт/см}^2$		
	K_p , %	$R_{к2}$, мОм	Bi, масс.%	K_p , %	$R_{к2}$, мОм	Bi, масс.%
$i_k = 0,5 \text{ A/дм}^2$	95,28	1,53	0,08	95,87	6,31	0,32
$i_k = 1,5 \text{ A/дм}^2$	93,76	2,29	0,15	92,44	3,01	0,50
$i_k = 2,5 \text{ A/дм}^2$	87,24	2,81	0,82	94,54	8,17	0,51
$i_{cp} = 0,5 \text{ A/дм}^2$, $q = 5$, $f = 1 \text{ кГц}$	92,71	2,72	0,00	94,78	8,30	4,23
$i_{cp} = 1,5 \text{ A/дм}^2$, $q = 5$, $f = 1 \text{ кГц}$	92,09	2,72	0,00	95,01	7,73	1,68
$i_{cp} = 2,5 \text{ A/дм}^2$, $q = 5$, $f = 1 \text{ кГц}$	–	2,07	0,75	93,14	5,57	0,25
$i_{cp} = 2,5 \text{ A/дм}^2$, $q = 5$, $f = 1 \text{ Гц}$	–	3,11	0,09	93,88	5,30	0,30
$i_{cp} = 1,0 \text{ A/дм}^2$, $\gamma = 1,5$, $f = 1 \text{ Гц}$	80,90	2,14	0,42	94,50	5,75	0,49
$i_{cp} = 1,5 \text{ A/дм}^2$, $\gamma = 1,5$, $f = 1 \text{ Гц}$	84,52	2,29	0,43	92,98	6,79	0,02
$i_{cp} = 2,5 \text{ A/дм}^2$, $\gamma = 1,5$, $f = 1 \text{ Гц}$	88,19	2,64	0,76	93,37	4,57	0,00
$i_{cp} = 2,5 \text{ A/дм}^2$, $\gamma = 1,5$, $f = 1 \text{ кГц}$	86,78	3,02	0,47	93,45	3,36	0,00

Таблица 2.2 – Влияние условий электролиза на удельное электрическое сопротивление покрытий сплавом олово-висмут

Режим электролиза	Удельное электрическое сопротивление, Ом·мкм	
	без УЗК	УЗК ($I = 1 \text{ Вт/см}^2$)
ПТ $i_k = 2,5 \text{ А/дм}^2$	0,135	0,157
ИТ $i_{cp} = 2,5 \text{ А/дм}^2, q = 5, f = 1000 \text{ Гц}$	0,173	0,164
РТ $i_{cp} = 2,5 \text{ А/дм}^2, \gamma = 1,5, f = 1 \text{ Гц}$	0,146	0,133

Из представленных в таблице 2.1 данных также видно, что на контактное электросопротивление R_k самое значительное влияние оказывают микроструктура покрытия, его шероховатость и содержание легирующей добавки. Влияние режима электролиза на эти факторы определяет итоговое значение свойства осадка. Так на постоянном токе без воздействия УЗК минимальное значение R_k получено только при плотности постоянного тока $i_k = 0,5 \text{ А/дм}^2$, так как при этих условиях доминирующими факторами являются низкое значение легирующей добавки висмута (0,08 масс.%) и отсутствие включения водорода в покрытие. При электролизе на постоянном токе при воздействии УЗК наименьшее значение R_k получено при $i_k = 1,5 \text{ А/дм}^2$, так как при этих условиях покрытие мелкокристаллическое, плотноупакованное, со сглаженным микро-рельефом, а содержание висмута в этой серии экспериментов приблизительно одинаково.

Применение периодического тока расширяет технологические возможности управления кристаллической микроструктурой получаемых покрытий за счет изменения величины амплитудной плотности тока, частоты и скважности. Во всех случаях наложение УЗК на процесс электролиза приводит к увеличению значения R_k вследствие формирования сильноразвитой поверхности получаемых слоев. Однако величина удельного электрического сопротивления в условиях нестационарного электролиза (таблица 2.2) снижается при воздействии на процесс электроосаждения ультразвука вследствие уменьшения количества висмута в формируемом сплаве.

Заключение

В данной работе показано, что применение периодического тока существенно улучшает кристаллическую микроструктуру формируемого покрытия сплавом олово-висмут. Осадки становятся плотноупакованными, со сглаженной и равномерной поверхностью, исчезает граница между зернами. Наложение УЗК на процесс электролиза способствует увеличению скорости обновления электролита у поверхности катода, повышает катодный выход металла по току и тем

самым предельную плотность тока. Совместное использование ультразвука и различных форм периодического тока при формировании покрытий сплавом олово-висмут приводит к измельчению осадков, повышению их способности к пайке и снижению величины удельного электрического сопротивления.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Медведев, А.* Форум по бессвинцовым технологиям пайки / А. Медведев, А. Новиков // Технологии в электронной промышленности. – 2007. – № 4. – С. 48–54.
2. *Puippe, Jean-Claude.* Theory and practice of pulse plating / Jean-Claude Puippe, Frank Leaman // American electroplaters and surface finishers society. – Florida, USA. – 1986.
3. *Костин, Н.А.* Импульсный электролиз / Н.А. Костин, В.С. Кублановский, А.В. Заблудовский. – Киев: Наук. думка, 1989. – 168 с.
4. *Pulse Electroplating of Sn-Bi Alloys on Micropatterned Electrodes for Lead-Free Solder Bumping* / Yi-Da Tsai [et. al] // Journal of The Electrochemical Society. – 2012. – P. 108–113.
5. *Антропов, Л.И.* Теоретическая электрохимия: учеб. для хим.-технолог. спец. ВУЗов / Л.И. Антропов. – М.: Высш. шк., 1984. – 512 с.
6. *Оборудование для ультразвуковой интенсификации гальванических процессов* / Н.В. Дежкунов [и др.] // Материалы докладов III РНТС «Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий», 5–6 декабря 2013 г., БГТУ, Минск, Беларусь. – Минск: БГТУ, 2013. – С. 82–86.
7. *Влияние ультразвуковых колебаний на кинетику процесса электроосаждения и структуру сплава олово-висмут* / В.К. Василец [и др.] // Доклады БГУИР. – 2015. – № 5 (91). – С. 12–18.
8. *Вячеславов, П.М.* Электролитическое осаждение сплавов / П.М. Вячеславов. – Л.: Машиностроение, 1977. – 38 с.

Поступила в редакцию 01.06.16.