

УДК 621.357.7

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ СЕРЕБРО-ВОЛЬФРАМ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ

Н.В. БОГУШ, А.А. ХМЫЛЬ, Л.К. КУШНЕР

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 29 июня 2017

Аннотация. Методом электрохимического осаждения получены композиционные вольфрамсодержащие покрытия на основе серебра. Изучено влияние состава электролита на физико-механические и функциональные свойства пленок. Определен элементный состав осадков, а также влияние концентрации вольфрамата натрия и режимов осаждения на их структуру. Установлено, что включение в состав серебряного осадка оксидов вольфрама позволяет формировать равномерные покрытия с повышенной твердостью и износостойкостью. Обсуждены механизмы формирования композиционных электрохимических покрытий серебро-вольфрам и их применение в электронике.

Ключевые слова: серебро, вольфрам, оксид вольфрама, композиционные электрохимические покрытия, микротвердость, износостойкость.

Abstract. Composite coatings with tungsten based on silver by electrochemical deposition were made. Influence of electrolyte composition on physical-mechanical properties and functional properties of coatings have been studied. Elements composition of deposit and an influence of the tungstate sodium concentration and deposition regimes on its structure was defined. It was established that including of tungsten oxides in the composition of silver coating allows to form a uniform coating with increased microhardness and wear resistance. Formation mechanisms of composite Ag-W coatings and using them in electronics were discussed.

Keywords: silver, tungsten, tungsten oxide, composite coatings, microhardness, wear resistance.

Doklady BGUIR. 2017, Vol. 107, No. 5, pp. 54-61

**Structure and physical-mechanical properties
of the electroplated composite Ag-W coatings**

N.V. Bogush, A.A. Khmyl, L.K. Kushner

Введение

В настоящее время для существенного улучшения качества изделий радиоэлектроники интенсивно развивается новое поколение тонкопленочных материалов – композиционные электрохимические покрытия (КЭП). Введение второй фазы в тонкопленочные структуры позволяет в широких пределах изменять физико-механические свойства функциональных покрытий. Также известно, что твердые дисперсные частицы (оксиды, нитриды, бориды, карбиды, классические алмазы), включаемые в электрохимические покрытия, повышают их микротвердость и износостойкость [1]. Особым типом КЭП являются покрытия, получаемые не из суспензии, а непосредственно при электрохимическом разряде соосаждаемых компонентов из электролита, не содержащего частиц второй фазы. В ряде случаев, как утверждают авторы [2, 3], при таком осаждении один из металлов разряжается на катоде в виде окисла, присоединяя кислород, что характерно для тугоплавких металлов, получение которых из водных электролитов в чистом виде практически невозможно. Примером таких покрытий может служить КЭП из серебра с оксидами вольфрама.

Методика эксперимента

Для исследований в качестве базового использовался электролит следующего состава (г/л): серебро азотнокислое AgNO_3 – 35; сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 170; вольфрамат натрия $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 1,5–35; аммиак (25 %) NH_4OH ; pH = 9–10; температура электролита – 18...25 °С. Нанесение покрытий проводили с помощью специального высокочастотного источника питания гальванической ванны ИП 24-5, предназначенного для формирования в гальванической ванне как постоянного, так и тока положительной и отрицательной полярности; максимальный ток нагрузки источника питания 5 А, частота импульсов – 1–1000 Гц. В данной статье приведены результаты, полученные на постоянном токе.

Анализ химического состава осадков проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре «ElvaX». Микротвердость измерялась при помощи микротвердомера ПМТ-3М, на тестовых образцах, содержащих латунную основу и покрытие толщиной ≥ 25 мкм.

Исследование износостойкости включало измерение объемного износа покрытия на специальном устройстве, реализующем возвратно-поступательное движение стального шарика (сталь ШХ-15, радиус шарика $R = 3,15$ мм) по поверхности образца $0,5 \times 5$ см с постоянной и низкой (во избежание фрикционного нагрева) скоростью 6,3 мм/с, при нагрузке 1,65Н. Индуктивным датчиком измерялась сила трения.

Контактное сопротивление измеряли на устройстве, которое разработано в соответствии с ГОСТ 9.302.88 и реализует трехзондовый метод вольтамперометрии, основанный на определении переходного сопротивления точечного контакта металлического образца контролируемого покрытия и эталонного электрода (зонда). Эталонный зонд был покрыт слоем гальванического золота толщиной 1,5–2,0 мкм и нагружался с помощью груза, сила нажима на образец 0,49 Н (50 г). Сила тока через исследуемый контакт составляла 50 мА, а напряжение источника питания при раскрытых зажимах – 20 мВ. Напряжение между потенциальными проводниками измеряли через 10 с после момента соприкосновения зондов с исследуемой поверхностью цифровым вольтметром В7-40/1. Образцы предварительно очищали под струей воздуха. За конечный результат бралось среднеарифметическое значение из десяти измерений, проведенных в разных точках исследуемой поверхности.

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты исследований, выполненные с использованием методов рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) и энергодисперсионного микроанализа (ЭДХ), показали, что на поверхности катода в выбранном электролите под действием постоянного тока формируются покрытия, основными составляющими которых являются серебро, вольфрам и кислород (рис. 1 и 2, табл. 1).

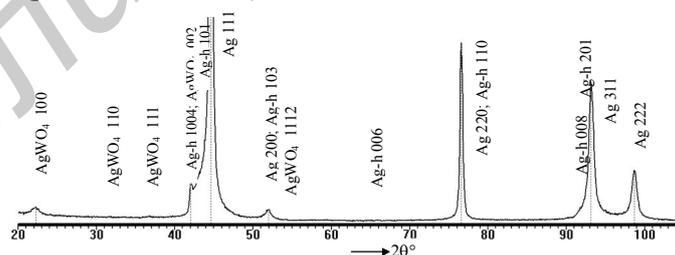


Рис. 1. Рентенограмма покрытия серебро-вольфрам; 35 г/л $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $i = 0,7$ А/дм²

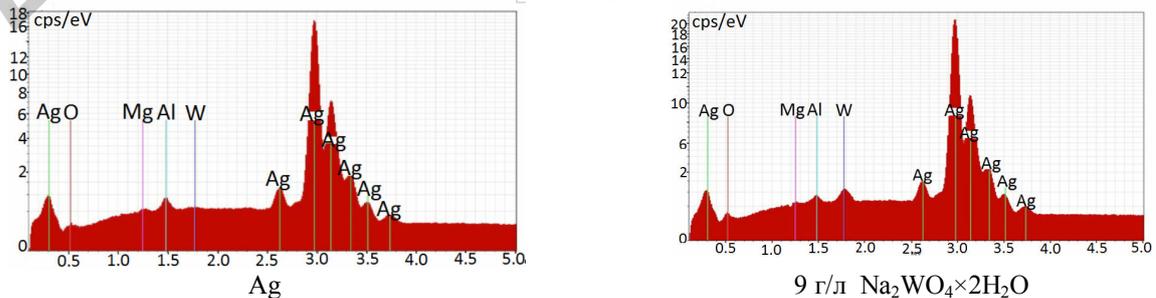


Рис. 2. ЭДХ-спектры покрытий на основе серебра

Таблица 1. Результаты ЭДХ-спектроскопического исследования элементного состава серебряных покрытий

Концентрация $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, г/л	Элементный состав покрытия					
	Ag		W		O	
	масс. %	ат. %	масс. %	ат. %	масс. %	ат. %
0	99,29	95,38	00,00	00,00	0,71	4,62
3,5	98,24	93,84	0,88	0,49	0,88	5,67
9	97,44	92,54	1,53	0,85	1,03	6,60

Установлено, что вольфрам в пленке присутствует, главным образом, в форме WO_x . Атомная концентрация кислорода в покрытии, приблизительно, в 3 раза больше, чем вольфрама. Рентгеноструктурные исследования также показали, что в зависимости от концентрации соли вольфрама в электролите в осадке обнаружены фазы гексагонального серебра, видимо, стабилизированного вольфрамом, а также смешанного оксида вольфрама и серебра (рис. 1). Аналогичные результаты получены при исследовании химически осажденных покрытий серебро-вольфрам [7]. Состав полученных композиционных покрытий зависит от содержания в электролите растворимой соли вольфрама и плотности тока. С увеличением концентрации $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ в электролите с 3,5 до 35 г/л содержание вольфрама в осадке возрастает с 0,88 до 2,23 масс. %.

Между содержанием вольфрама в электролите и осадке при постоянной концентрации серебра и плотности тока существует полулогарифмическая зависимость. При переходе к растворам с высокой концентрацией вольфрамата натрия вид зависимости резко меняется и наступает насыщение покрытия по вольфраму (рис. 3). Снижение содержания вольфрама в покрытиях при превышении плотности тока 1 А/дм^2 (рис. 4), вероятнее всего, объясняется тем, что скорость адсорбции вольфрамат-ионов на поверхности свежесажденного серебра начинает отставать от скорости роста осаждающегося металла. Очевидно, что механизм формирования осадка при различных плотностях тока существенно различается.



Рис. 3. Зависимость состава покрытий от содержания $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ в электролите; $i_k = 0,7 \text{ А/дм}^2$

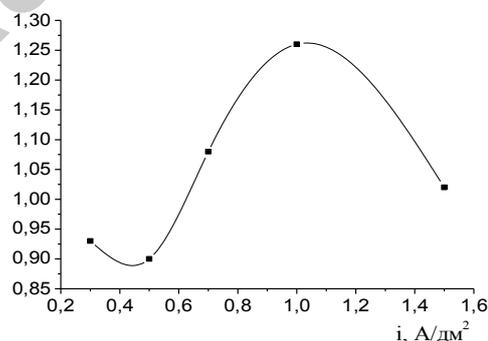


Рис. 4. Влияние плотности тока на состав осадков Ag-W; 3,5 г/л $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$

Влияние плотности катодного тока на содержание вольфрама в покрытиях при постоянной концентрации вольфраматсодержащей соли в электролите приведено на рис. 4. Из рисунка видно, что при $i_k = 1 \text{ А/дм}^2$ достигается максимальное значение легирующего компонента, после чего наблюдается резкое его снижение. Так как при электролизе водных растворов происходит выделение на катоде водорода, который снижает эффективность процесса, то был исследован катодный выход металла по току покрытия. Введение в состав электролита серебрения соли вольфрамата натрия приводит к росту выхода по току, который увеличивается с ростом концентрации соли и значительно превышает 100 % (рис. 5). Это все говорит о сложности процесса формирования КЭП и многостадийности механизма, по которому осаждаются пленки.

Для установления кинетических закономерностей проведен анализ диаграмм равновесия «серебро-вольфрам», который показал, что эти металлы не взаимодействуют друг с другом ни в твердом, ни в жидком состоянии. Но в практике электрохимического осаждения известно много случаев, когда не смешивающиеся согласно диаграмме равновесия металлы

соосажаются на катоде. Анализ известного фактического материала [2–7] показывает, что включение вольфрама в состав катодного осадка возможно несколькими путями. Первый из них – электрохимическое восстановление ионов WO_4^{2-} на катоде. Возможные продукты WO_5 , WO_2 , W. Учитывая значение pH электролита, термодинамически более вероятна реакция разряда до металлического вольфрама



В пользу такого предположения говорит, во-первых, отсутствие какого бы то ни было окрашивания раствора в прикатодном слое (пятиокись вольфрама синего цвета) и, во-вторых, наибольшая близость типа кристаллической решетки металлического вольфрама к серебру, но WO_2 имеет в зависимости от модификации моноклинную или тетрагональную решетку, что, несомненно, препятствует возникновению твердого раствора этого соединения в серебре. Однако экспериментально полученные значения выхода по току противоречат допущению о возможности электрохимического восстановления вольфрама по реакции (1).

Вероятен также адсорбционный путь включения вольфрама в состав катодного осадка без участия ионов WO_4^{2-} в токообразующей реакции. Поверхность серебра в рабочей области потенциалов (0–1,0 В) несет значительный положительный заряд, так как, согласно работам [7, 8], точка нулевого заряда серебра лежит при потенциале 0,7–0,8 В. Это облегчает адсорбцию анионов. Адсорбция ионов WO_4^{2-} на поверхности серебра подтверждается повышением катодной и анодной поляризации при незначительном изменении равновесного потенциала, существованием полулогарифмической зависимости между концентрацией вольфрама в электролите и количеством его в осадке сплава. Исходя из данных химического анализа покрытия (рис. 1, 2), можно предположить, что ионы WO_4^{2-} разряжаются на катоде по каталитической электрохимической реакции с участием ионов серебра. Один из возможных вариантов протекания этой реакции имеет вид



Важным условием осуществления реакции, судя по опытным данным, является адсорбция ионов, содержащих вольфрам, на поверхности осаждающегося серебра. В пользу этого механизма свидетельствуют результаты исследования выхода металла по току, приведенные на рис. 5.

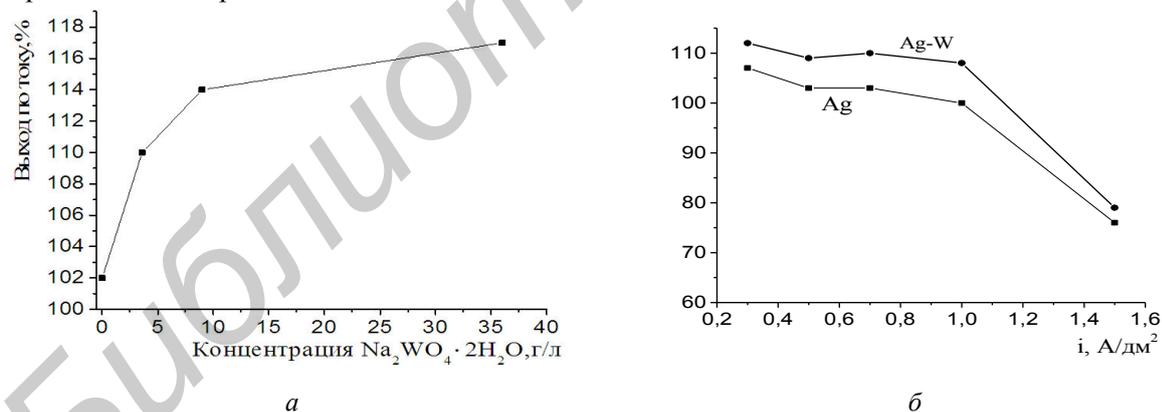


Рис. 5. Влияние концентрации $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ при $i_k = 0,7 \text{ A/dm}^2$ (а) и плотности тока (б) на выход по току

Между содержанием вольфрама в электролите и осадке при постоянной концентрации серебра существует полулогарифмическая зависимость, при переходе к растворам с высокой концентрацией вольфрамата натрия вид зависимости резко меняется (рис. 3). С точки зрения адсорбционного механизма включения вольфрама в катодный осадок, снижение содержания вольфрама в покрытиях при превышении плотности тока 1 A/dm^2 (рис. 4), вероятнее всего, объясняется тем, что скорость адсорбции вольфрамат-ионов на поверхности свежесожденного серебра начинает отставать от скорости роста осаждающегося металла. Очевидно, что механизм формирования осадка при различных плотностях тока существенно различается.

Серебряное покрытие, полученное на постоянном токе из электролита без содержания соли вольфрама, имеет неоднородную развитую поверхность, крупнозернистую структуру, сформированную из сросшихся кристаллитов различной величины. Размер зерна покрытия изменяется от 2 до 5 мкм. Введение в электролит серебрения соли вольфрамата натрия резко изменяет характер поверхности осадков. Они становятся более мелкозернистыми с четко очерченными границами зерен. Это подтверждает тот факт, что на поверхности катода происходит ряд ложных химических и электрохимических реакций, в результате которых вольфрам включается в покрытие и обуславливает появление разнообразных структурных форм покрытий, изменения их внешнего вида и физико-механических свойств (рис. 6).

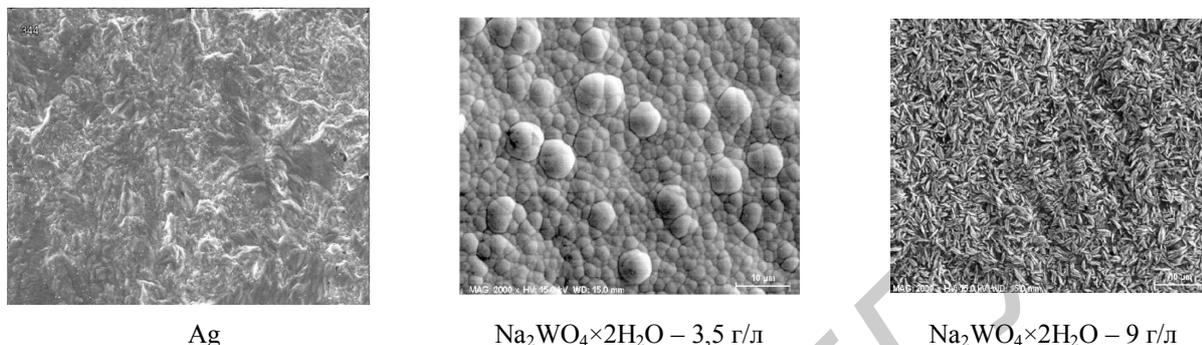


Рис. 6. Микроструктура покрытий, полученных при различном содержании вольфрамата натрия в электролите

Одним из основных свойств получаемых тонкопленочных материалов является микротвердость, которая в значительной степени зависит от состава электролита, режима электролиза и структуры покрытий и обуславливает изменение размера зерна осадка, количества дислокаций, содержания примесей и т. д. Как следует из рис. 7, введение в состав электролита серебрения вольфрамата натрия в количестве от 1,5 до 35 г/л приводит к увеличению твердости осадков до 1700–1850 МПа. Максимальное значение твердости получено при 9 г/л $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Дальнейшее увеличение содержания соли вольфрамата натрия в электролите практически не изменяет микротвердость. Полученные осадки плотные, мелкокристаллические, с желтоватым оттенком, что может быть обусловлено присутствием оксида серебра Ag_2O , интенсивность которого увеличивается с увеличением содержания вольфрама в КЭП. С ростом плотности тока микротвердость покрытий уменьшается (рис. 8), что связано с уменьшением количества включенного соединения вольфрама в покрытия при $i_k > 1 \text{ A/дм}^2$ (рис. 4).

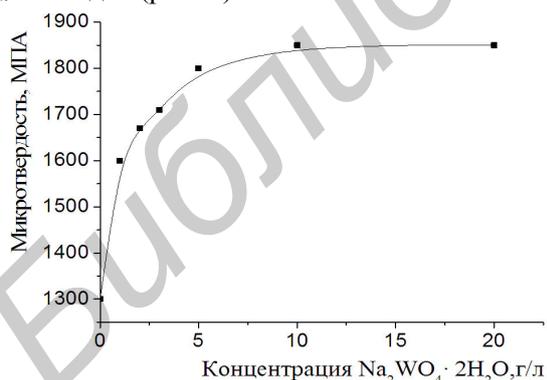


Рис. 7. Влияние содержание $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в электролите на микротвердость покрытий; $i = 0,7 \text{ A/дм}^2$

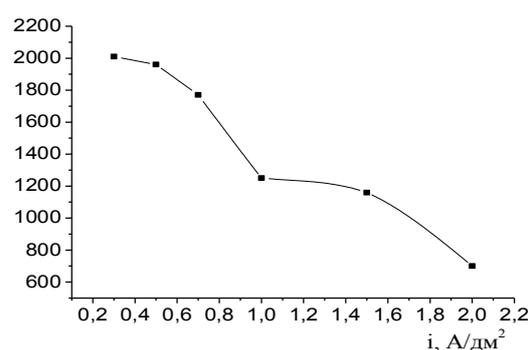


Рис. 8. Влияние плотности тока на микротвердость осадков; 3,5 г/л $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Механические свойства твердых тел определяют их износостойкость. Износ покрытий зависит от многочисленных внешних факторов: удельных нагрузок, скоростей скольжения, температурного режима, эффективности смазочного материала, антифрикционных характеристик и т. д. Проведенное исследование триботехнических свойств композиционных серебряных покрытий, полученных на постоянном токе, показало, что включение вольфрама

в покрытие обеспечивает значительное снижение величины объемного износа КЭП. Оптимальное количество соли вольфрама в электролите составляет 10 г/л (рис. 9, а).

Величина объемного износа растет с увеличением плотности тока до 1 А/дм² (рис. 9, б), что объясняется изменением механизма формирования осадка и коррелирует с данными по элементному составу, отражающими снижение концентрации вольфрама в покрытии.

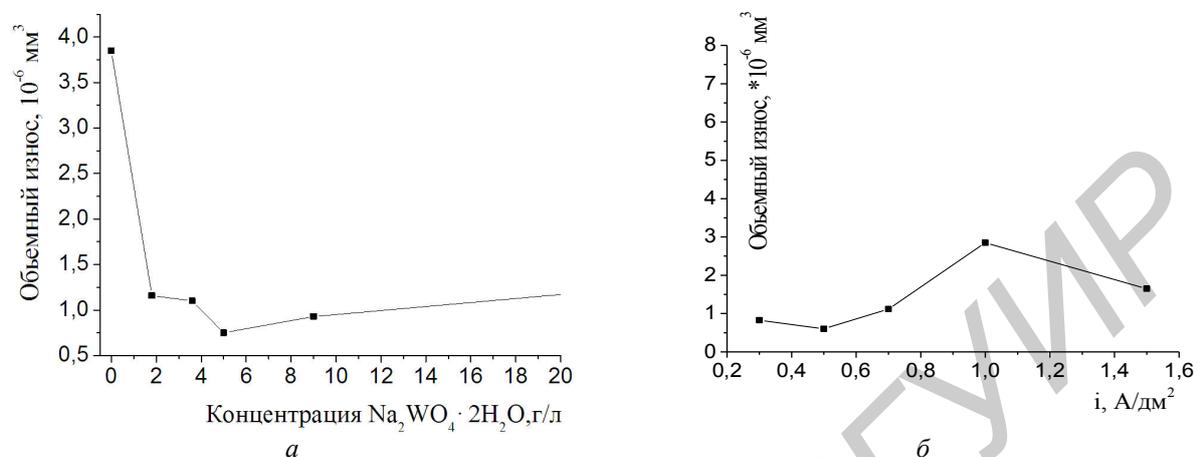


Рис. 9. Влияние состава электролита (а), $i = 0,7 \text{ А/дм}^2$ и плотности тока (б), $3,5 \text{ г/л Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ на износостойкость осадков серебро-вольфрам

Были проведены также исследования контактного электросопротивления покрытий на основе серебра в зависимости от концентрации вольфрамата натрия и режима электролиза (табл. 2).

Таблица 2. Влияние состава электролита и режима электроосаждения на контактное электросопротивление покрытий на основе серебра

Концентрация $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, г/л	Средняя плотность тока, А/дм ²	Контактное электросопротивление, мОм	Концентрация $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, г/л	Средняя плотность тока, А/дм ²	Контактное электросопротивление, мОм
0	0,7	1,8	3,5	0,7	2,4
1	0,7	2,4	3,5	1,0	2,46
3,5	0,7	2,4	3,5	1,5	1,38
9	0,7	3,0	3,5	2,0	1,3
20	0,7	3,0	9	0,5	2,8
35	0,7	3,05	9	0,7	3,0
3,5	0,3	2,78	9	1,0	3,1
3,5	0,5	2,52	9	1,5	2,09

Установлено, что с увеличением концентрации вольфрамата натрия в электролите с 1 до 35 г/л наблюдается рост величины контактного электросопротивления КЭП с 2,4 до 3,05 мОм. С увеличением катодной плотности тока величина контактного электросопротивления осадков уменьшается. Это, по-видимому, обусловлено изменением шероховатости поверхности и размера зерна осадка и, вследствие этого, изменением площади контакта.

Заключение

Исследованы режимы и предложена технология получения композиционных электрохимических покрытий на основе серебра с вольфрамом из водных растворов, позволяющая варьировать содержание вольфрама в осадке до 2,28 % масс., а также повышать микротвердость пленок до 100 % и их износостойкость до 7 раз.

Обсужден механизм формирования КЭП, установлено влияние адсорбции ионов, содержащих вольфрам, на поверхности серебра, на состав и структуру пленок, а также изменение механизма осаждения при увеличении плотности тока свыше 1 А/дм². Адсорбционное включение вольфрама в катодный осадок рассматривается в качестве основного механизма. Увеличение плотности тока, сопровождаемое увеличением скорости

осаждения основного металла (серебра) приводит к уменьшению концентрации вольфрама в покрытии, снижению микротвердости и износостойкости пленок.

Показано, что формируемые пленки обладают плотной мелкокристаллической структурой и хорошей адгезией, вольфрам присутствует в пленке главным образом в окисленной форме WO_x , что приводит к увеличению контактного электрического сопротивления.

Определены оптимальные диапазоны концентрации вольфрамата натрия в электролите и плотности постоянного тока, позволяющие получать электропроводящие и защитные слои с повышенной микротвердостью, износостойкостью и коррозионной стойкостью, перспективные для практического применения в электронике и электротехнике.

Список литературы

1. Матулис Ю.Ю. Современные проблемы в развитии гальванотехники // Тез. докл. Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Ленинград, 21–25 сентября 1981 г. С. 274–275.
2. Васько А.Т. Электрохимия вольфрама. Киев: Техника, 1969. 163 с.
3. Пишикин А.М., Поперека М.Я. Электролитическое осаждение сплавов никель–рений // Электролитическое осаждение сплавов. 1968. С. 15.
4. Влияние условий формирования на зародышеобразование нанокomпозиционных никелевых покрытий / А.А. Хмыль [и др.] // Тез. докл. III МНТК «Наноструктурные материалы-2012: Россия–Украина–Беларусь». СПб, 19–22 ноября 2012 г. С. 258.
5. Никитина А.А., Соминская З.М., Ваграмян А.Т. Электролитическое выделение сплавов рений–вольфрам // Электрохимия. 1968. Т. 4, № 1. С. 82–84.
6. Alternative materials for ULSI and MEMS metallization / Shacham-Diamand Y. [et al.] // Microelectronic packaging. USA: Taylor & Francis, 2004. P. 111–148.
7. Novel highly conductive silver-tungsten thin films electroless deposited from benzoate solution for microelectronic applications / A. Inberg [et al.] // The Journal of Electrochemical Society. 2003. № 150 (5). P. 285–291.
8. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
9. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. шк., 1984. 519 с.
10. Влияние состава электролита на структуру и свойства композиционных электрохимических покрытий на основе серебра / В.К. Бранцевич [и др.] // Матер. 48-й научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов. Минск, 7–11 мая 2012 г. С. 120–121.

References

1. Matulis Ju.Ju. Sovremennye problemy v razvitii gal'vanotekhniki // Tez. dokl. Mendeleevskogo s#ezda po obshhej i prikladnoj himii. Leningrad, 21–25 sentjabrja 1981 g. S. 274–275. (in Russ.)
2. Vas'ko A.T. Jelektrohimija vol'frama. Kiev: Tehnika, 1969. 163 s. (in Russ.)
3. Pishikin A.M, Popereka M.Ja. Jelektroliticheskoe osazhdenie splavov nikel'–renij // Jelektroliticheskoe osazhdenie splavov. 1968. S. 15. (in Russ.)
4. Vlijanie uslovij formirovanija na zarodysheobrazovanie nanokompozicionnyh nikel'evyh pokrytij» / A.A. Hmyl' [i dr.] // Tez. dokl. III MNTK, «Nanostrukturnye materialy-2012: Rossija–Ukraina–Belarus'». SPb, 19–22 nojabrja 2012 g. S. 258. (in Russ.)
5. Nikitina A.A., Sominskaja Z.M., Vagramjan A.T. Jelektroliticheskoe vydelenie splavov renij–vol'fram // Jelektrohimija. 1968. T. 4, № 1. S. 82–84. (in Russ.)
6. Alternative materials for ULSI and MEMS metallization / Shacham-Diamand Y. [et al.] // Microelectronic packaging. USA: Taylor & Francis, 2004. P. 111–148.
7. Novel highly conductive silver-tungsten thin films electroless deposited from benzoate solution for microelectronic applications / A. Inberg [et al.] // The Journal of Electrochemical Society. 2003. № 150 (5). P. 285–291.
8. Fetter K. Jelektrohimicheskaja kinetika. M.: Himija, 1967. 856 s. (in Russ.)
9. Antropov L.I. Teoreticheskaja jelektrohimija. M.: Vyssh. shk., 1984. 519 s. (in Russ.)
10. Vlijanie sostava jelektrolita na strukturu i svojstva kompozicionnyh jelektrohimicheskikh pokrytij na osnove srebra / V.K. Brancevich [i dr.] // Mater. 48-j nauchnoj konferencii aspirantov, magistrantov i studentov. Minsk, 7–11 maja 2012 g. S. 120–121. (in Russ.)

Сведения об авторах

Богуш Н.В., научный сотрудник НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Хмыль А.А., д.т.н., профессор, заведующий НИЛ 10.2 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Кушнер Л.К., старший научный сотрудник НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. П. Бровки, д. 6,
Белорусский государственный
университет информатики и радиоэлектроники
тел. +375-29-136-26-31;
e-mail: ivanova.natalya.1975@list.ru
Богуш Наталья Валерьевна

Information about the authors

Bogush N.V., researcher of R&D department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Khmyl A.A., D.Sci., professor, head of the laboratory 10.2 of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Kushner L.K., senior researcher of R&D department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovka st., 6,
Belarusian state university of
informatics and radioelectronics
tel. +375-29-136-26-31;
e-mail: ivanova.natalya.1975@list.ru
Bohush Natalia Valerievna