

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОЛОВА

© 2016 г. В.К. ВАСИЛЕЦ, А.А. ХМЫЛЬ, В.Л. ЛАНИН

УО «Белорусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники», г. Минск, Беларусь  
e-mail: tbranz5@gmail.com

В настоящее время актуальной проблемой радиоэлектроники является разработка материалов под пайку, не содержащих свинец. 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]. Большинство технологически развитых стран мира поддержали требования RoHS, и теперь на рынок поступают компоненты, ориентированные на бессвинцовые технологии.

Одним из возможных альтернативных материалов для замены оловянно-свинцовых припоев и покрытий является гальванический сплав олово-висмут. Однако и он 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].

Покрытие сплавом олово-висмут формировали из электролита следующего состава: сульфат олова  $\text{SnSO}_4$  (50 г/л); висмут азотнокислый  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  (1,4 г/л); кислота серная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (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 осуществляли с применением следующего оборудования: высокочастотного источника питания гальванической ванны импульсно-реверсным током ИП 15-5 в комплекте с управляющей ЭВМ и цифровым осциллографом 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 и интенсивность УЗК от 0 до 2,1 Вт/см<sup>2</sup> [6].

Оценки паяемости покрытий сплавом олово-висмут осуществлялась измерением баланса смачивания паяемых покрытий. Этот метод позволяет получить количественное выражение паяемости в миллиньютонках (путем измерения силы поверхностного натяжения припоя) [7]. Структурная схема реализации данного метода представлена на рис. 1, б. Внешний вид устройства показан на рис. 1, а. Международными стандартами определены данные, которые должны быть получены в результате измерений. Как правило, результат измерений представляется в виде графика зависимости силы смачивания от времени. По кривым смачивания находится угол смачивания, по которому можно судить о паяемости покрытий. Результаты экспериментов представлены на рис. 2.

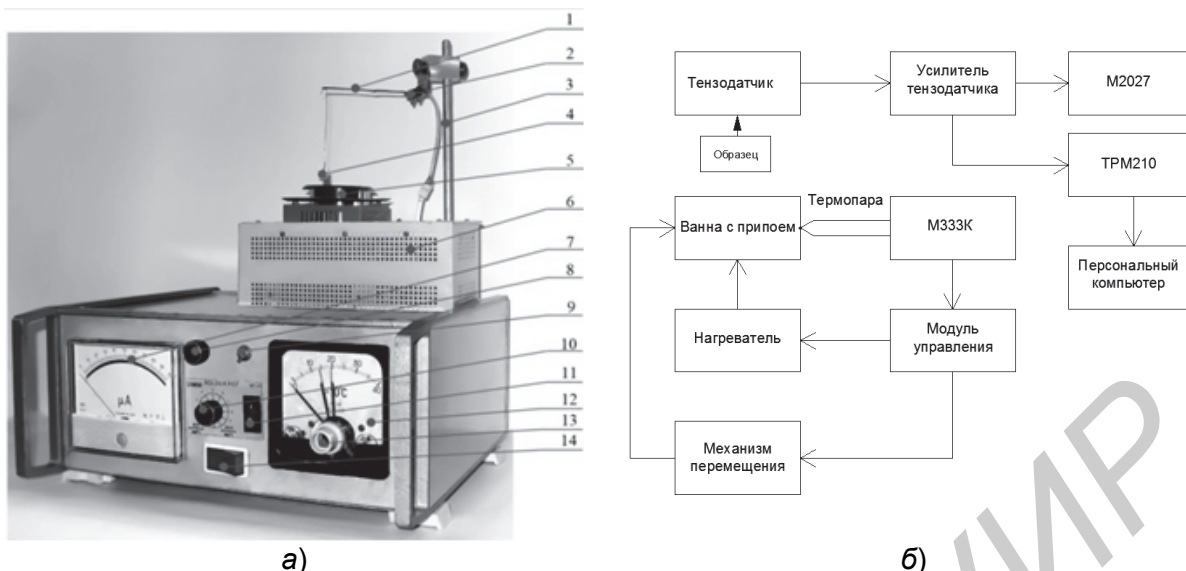


Рис. 1. Устройство контроля паяемости функциональных покрытий: внешний вид (а) и его структурная схема (б). 1 – тензобалка; 2 – тензодатчик; 3 – штатив; 4 – образец; 5 – ванна с припоем; 6 – механизм перемещения; 7 – индикатор; 8 – калибровка шкалы индикатора; 9 – тумблер переключения направления движения ванны с припоем; 10– регулятор температуры припоя; 11 – тумблер нагрева ванны с припоем; 12 – измеритель температуры; 13 – ручка установки температуры; 14 – тумблер включения питания.

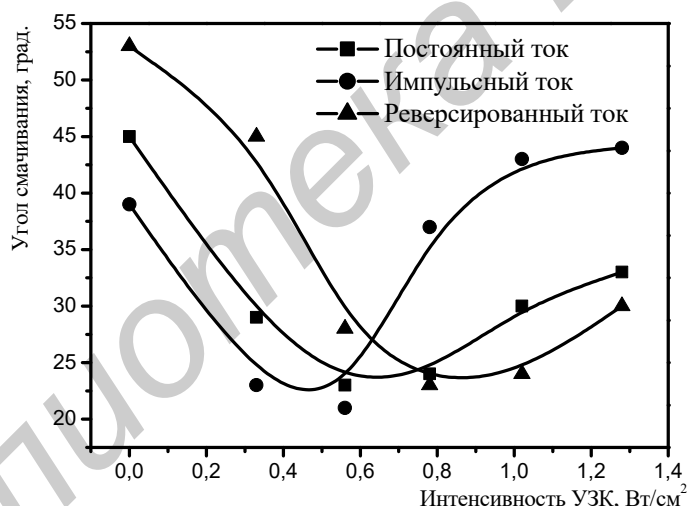


Рис. 2. Зависимости угла смачивания от режима электролиза.

Согласно рис. 2, при интенсивности ультразвука до 0,6 Вт/см<sup>2</sup> лучшей смачиваемостью припой ПСО 61 обладают покрытия, сформированные на импульсном токе, а при интенсивности УЗК от 0,8 до 1,28 Вт/см<sup>2</sup> – покрытия, полученные на реверсированном токе. Минимальный угол смачивания (20,84°) достигается при электроосаждении покрытия на импульсном токе и воздействии УЗК интенсивностью равной 0,56 Вт/см<sup>2</sup>.

Измерено удельное электрическое сопротивление покрытий, осажденных под воздействием ультразвуковых колебаний интенсивностью 1 Вт/см<sup>2</sup> (табл. 1). Воздействие ультразвука на процесс электроосаждения на постоянном токе повышает величину удельного электрического сопротивления материала на 16,2 %, что говорит о росте числа линейных дефектов кристаллической решетки. Наложение УЗК на процесс электролиза импульсным и реверсированным токами приводит к снижению величины

удельного электрического сопротивления, возможно вследствие уменьшения количества висмута в формируемом сплаве.

Таблица 1

Влияние условий электролиза на свойства покрытий сплавом олово-висмут

Режим электролиза	Удельное электрическое сопротивление, Ом·мкм		Содержание Вi в покрытии, масс. %	
	без УЗК	УЗК( $I=1$ Вт/см <sup>2</sup> )	без УЗК	УЗК( $I=1$ Вт/см <sup>2</sup> )
ПТ $i_k=2,5$ А/дм <sup>2</sup>	0,135	0,157	0,82	0,51
ИТ $i_{cp}=2,5$ А/дм <sup>2</sup> , $q=5$ , $f=1000$ Гц	0,173	0,164	0,75	0,25
РТ $i_{cp}=2,5$ А/дм <sup>2</sup> , $\gamma=1,5$ , $f=1$ Гц	0,146	0,133	0,76	0,00

Воздействие ультразвука оказывает заметное влияние на микрорельеф поверхности получаемых покрытий (рис. 3).

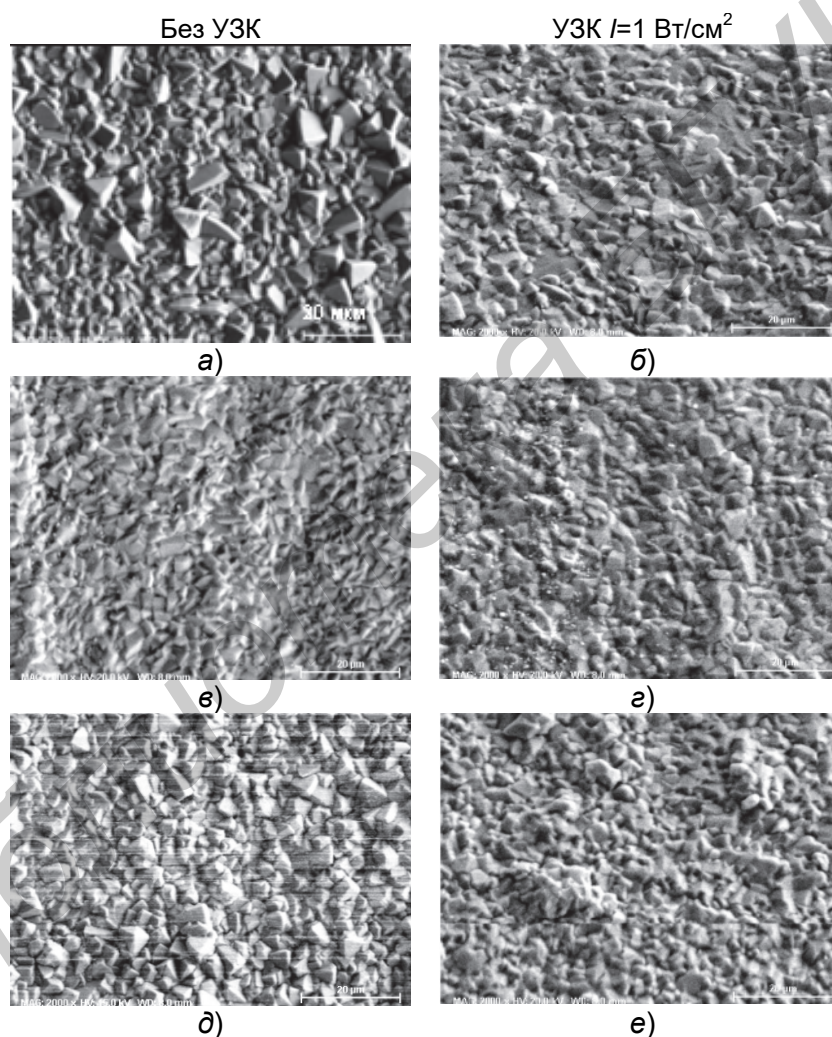


Рис. 3. Влияние ультразвука на микрорельеф поверхности покрытий сплавом олово-висмут, полученных на постоянном токе  $i_k=2,5$  А /дм<sup>2</sup> (а, б), на импульсном токе  $f=1000$  Гц;  $q=5$ ,  $i_{cp}=2,5$  А/дм<sup>2</sup> (в, д), реверсированном токе  $i_{cp}=2,5$  А/дм<sup>2</sup>,  $\gamma=1,5$ ,  $f=1$  Гц (е, ф).

Влияние УЗК интенсивностью  $I=1$  Вт/см<sup>2</sup> на микрорельеф поверхности покрытий сплавом олово-висмут, полученных методом электроосаждения на постоянном токе, представлено на рис. 3, а, б. Электроосаждение при катодной плотности тока  $i_k=2,5$  А/дм<sup>2</sup> приводит к существенному увеличению кристаллической шероховатости и разброса размера кристаллитов до 8,1 мкм. При высоких плотностях постоянного тока получает значительное развитие непрерывно растущая поверхность катода, что при-

водит 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 однородной, при этом размер зерна снижается в пределах 1,2–3,8 мкм при  $i_k=2,5$  А/дм<sup>2</sup>.

При электроосаждении покрытий сплавом олово-висмут на импульсном токе (рис. 3, в, г) 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. %.

Влияние параметров реверсированного тока и УЗК на структуру сплава олово-висмут представлено на рис. 3, д, е. При высокой средней плотности реверсированного тока ( $i_{cp}=2,5$  А/дм<sup>2</sup>) воздействие ультразвука приводит к осаждению чистого олова (содержание висмута – 0 масс. %). Покрытие становится более однородным, без четких границ между зернами.

Таким образом, можно сделать вывод, что применение периодического тока существенно улучшает кристаллическую микроструктуру формируемого покрытия сплавом олово-висмут. Осадки становятся плотноупакованными со сглаженной и однородной 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.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Медведев А. Форум по бессвинцовым технологиям пайки. / А. Медведев, А. Новиков // Технологии в электронной промышленности. – 2007. – №4. – С.48–54.
2. Puipe, Jean-Claude Theory and practice of pulse plating / Jean-Claude Puipe, 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. Tsai, Yi-Da 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. Дежкунов, Н.В. Оборудование для ультразвуковой интенсификации гальванических техпроцессов / 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. Рогачев А. Паяемость печатных плат и компонентов – критерий надежности функционирования электрических схем // Технологии в электронной промышленности. – 2008. – № 8. – С. 32–33.