

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования

Белорусский государственный университет

информатики и радиоэлектроники

УДК 621.794.61

Шелег Дмитрий Владимирович

Серебрение контактных деталей в условиях нестационарного электролиза

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание степени магистра технических наук

по специальности 1-41 80 02 «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники»

Научный руководитель

Хмыль А.А.

д.т.н, профессор

Минск 2018

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Гальванические серебряные покрытия нашли широкое применение в производстве изделий радиоэлектроники и электротехнической промышленности благодаря высокой электрической проводимости, стойкостью к воздействию агрессивных сред и жестких условий эксплуатации, сопротивлением механическому и эрозионному износу, хорошей паяемостью и свариваемостью. Но требования, предъявляемые к выпускаемой продукции ее качеству, стоимости постоянно ужесточаются. Поэтому целью данного исследования является разработка нового эффективного процесса контактных деталей в условиях нестационарного серебрения, и оно является актуальным.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Широкое использование в радиоэлектронике функциональных электрохимических покрытий (ФЭП) обусловлено уникальными свойствами наносимых слоев, которые не могут быть достигнуты физическими методами, а также технологическими возможностями метода электрохимического осаждения. Наиболее важными свойствами являются: высокая электрическая проводимость и её постоянство во время эксплуатации, коррозионная стойкость в агрессивных средах и жестких условиях эксплуатации, низкие значения контактного сопротивления и термо-э.д.с., способность противостоять термоударам, высокое сопротивление механическому и эрозионному износу, хорошая обрабатываемость, паяемость и свариваемость, высокие отражательная способность и усталостная прочность, низкие внутренние напряжения и др. В совокупности перечисленные физико-механические свойства ФЭП определяют не только работоспособность элементной базы, отдельных электронных модулей, но и надежность электронной аппаратуры в целом. К технологическим возможностям метода относятся высокая

производительность, низкие температуры проведения процессов, широкая универсальность, получение разнообразных по природе, структуре, составу и свойствам слоев (металлы, сплавы, композиты, диэлектрики), их высокая чистота, простота оборудования и его низкая стоимость, легкость управления и регулирования свойств.

Среди специальных электрохимических систем металлизации, обеспечивающих высокое качество и надежность электронной аппаратуры, выделяются покрытия благородными металлами (золотом, серебром, палладием и сплавами на их основе), которые в наибольшей степени обладают перечисленными выше свойствами. Но интенсивное использование в технике благородных металлов неизбежно ведет к дисбалансу между производством и потреблением. В мире наблюдается тенденция к снижению объемов добычи золота, серебра, палладия из-за истощения природных ресурсов и увеличению их стоимости.

В тоже время постоянное совершенствование, усложнение и создание новых образцов техники, увеличение объемов выпуска, повышение точности, надежности и универсальности электротехнических и радиоэлектронных устройств предъявляют непрерывно растущие требования к качеству наносимых слоев. Гальванические процессы и покрытие относятся к финишным операциям и во многом определяют стоимость и конкурентоспособность выпускаемой аппаратуры на международном рынке. Удовлетворить этому комплексу возросших требований можно лишь основываясь на новых принципах и системах металлизации, промышленных способах их реализации.

Цель работы

Цель магистерской диссертации заключается в разработке нового эффективного процесса контактных деталей в условиях нестационарного серебрения и оно является актуальным.

Задачи исследования

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи:

1. Провести анализ методов и устройств повышения качества электрохимических покрытий;
2. Установить закономерности процесса серебрения импульсно-реверсными токами;
3. Исследовать физико-механические и технологические свойства гальванических серебряных покрытий в условиях нестационарного электролиза;
4. Разработать технологию серебрения контактных деталей в условиях нестационарного электролиза.

Методы исследования

Исследование физико-механических свойств с использованием стандартов, действующих в РБ.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Анализ научно-технической и патентной литературы показал, что на качество гальванических покрытий оказывают влияние многочисленные факторы конструкторского, технологического и организационно-технического характера. Технологические факторы разделяются на три направления: подготовка поверхности подложки, модификация состава электролита и режима электролиза и активация процесса. Перед нанесением покрытий все контактные детали должны быть очищены от различного вида загрязнений органического и неорганического происхождения, дефектов структуры, образования заусенцев и т.д. Для этого применяются такие операции как обезжиривание, травление, ультразвуковая очистка, электролитно-плазменная обработка, нанесение барьерных слоев.

Традиционным широко развитым направлением улучшения качества покрытия является модификация состава электролита путем введения в него состав различных многокомпонентных добавок: блескообразующих, выравнивающих, антипиттинговых, электропроводящих, твердых неорганических и многих других. Но методы усложнения электролитов имеют ряд недостатков, которые ограничивают их применение на производстве: высокая стоимость и дефицитность добавок, сложность в наладке и эксплуатации ванн с добавками ПАВ; снижение эффективности их действия в процессе электролиза; загрязнение электролита продуктами химического и электрохимического разложения добавок, что требует его постоянной фильтрации; трудность автоматического регулирования состава ванны и управления параметрами качества тонких плёнок; возможное включение примесей в формируемый слой и снижение функциональных свойств; использование для работы высококвалифицированного персонала и др.

Опыт учёных разных стран говорит о том, что успешно развивается другой нетрадиционный путь формирования высококачественных покрытий, основанный на изменении только электрического режима питания ванны во время электролиза. А так как при электрокристаллизации ток является одним из основных факторов, определяющим электрохимические и структурные условия выделения металлов, то, изменяя его по определённым законам, можно в широких пределах регулировать качество получаемых систем металлизации. Электролиз периодическими токами и (иногда "нестационарный электролиз") является мобильным, хорошо поддаётся автоматизации, не требует сложного состава электролита, управление им не вызывает затруднений и при определённых организационно-технических мероприятиях может выполняться ПЭВМ.

Для проведения исследований был выбран железистосинеродистороданистый электролит, который является бесцианистым и широко применяется на практике.

Электроосаждение серебра проводилось с использованием программируемого источника питания ПИП, разработанного в БГУИР. Принцип действия ПИП основан на формировании в нагрузке импульсного тока положительной и отрицательной полярности при уровнях выходного тока до $\pm 5\text{A}$ и напряжения до $\pm 15\text{В}$. Схема структурная электрическая приведена на рисунке 1.

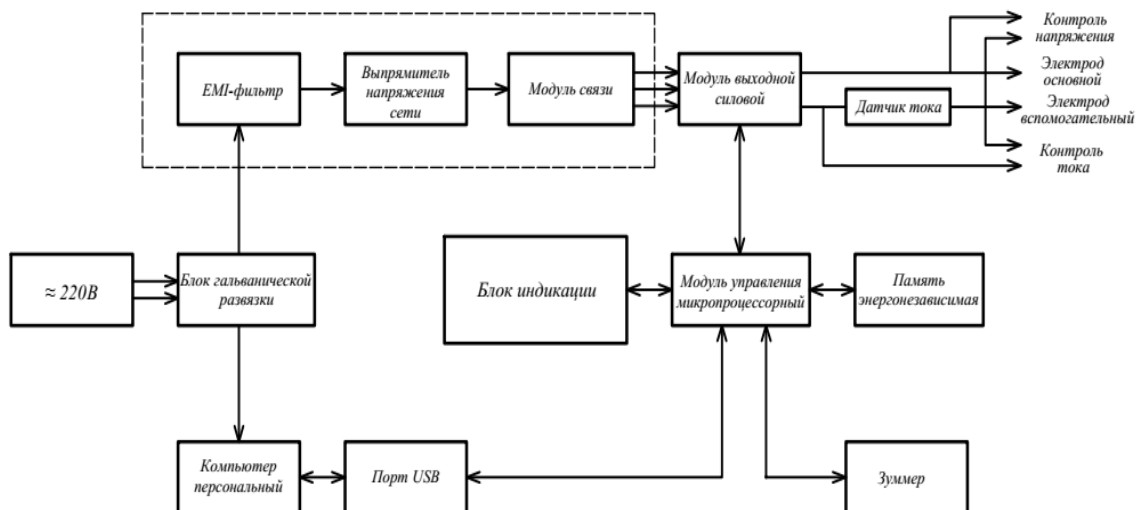


Рисунок 1– Структурная схема программируемого источника питания для гальванических ванн

Программа работы гальванической ванны задавалась с микропроцессорного блока на силовой (типовой процесс) или ПЭВМ, записав в окне управляющей программы все характеристики импульсно-реверсного тока (оригинальный процесс).

Исследование функциональных свойств гальванических серебряных покрытий проводилось с использованием стандартных методик, действующих в РБ. Для получения аналитических зависимостей использовался метод планирования эксперимента, а в качестве выходных параметров были выбраны скорость осаждения серебра, качество покрытия и катодный выход металла по току. Исследуемыми факторами были концентрация соли серебра, катодная плотность тока, частота следования импульсов тока и скважность импульсов.

В результате проведенных исследований установлено, что изменение частоты импульсного тока от 1 до 25 Гц не вызывает заметного изменения в балансе разряжающихся на катоде ионов. Осаждение серебра происходит со 100% выходом по току. Дальнейшее увеличение частоты импульсного тока приводит к медленному монотонному снижению катодного выхода металла по току и выделению на катоде молекулярного водорода. Такой характер полученной зависимости можно объяснить изменением среднего за период значения катодного потенциала, величина которого с ростом частоты, очевидно, приближается к потенциалу выделения ионов водорода.

Аналогичный характер зависимостей для катодного выхода металла по току наблюдается с увеличением импульсной плотности тока (рисунок 2). В диапазоне изменения i_k^u от 1 до 5 А/дм² разряд ионов серебра идет со 100% катодным выходом

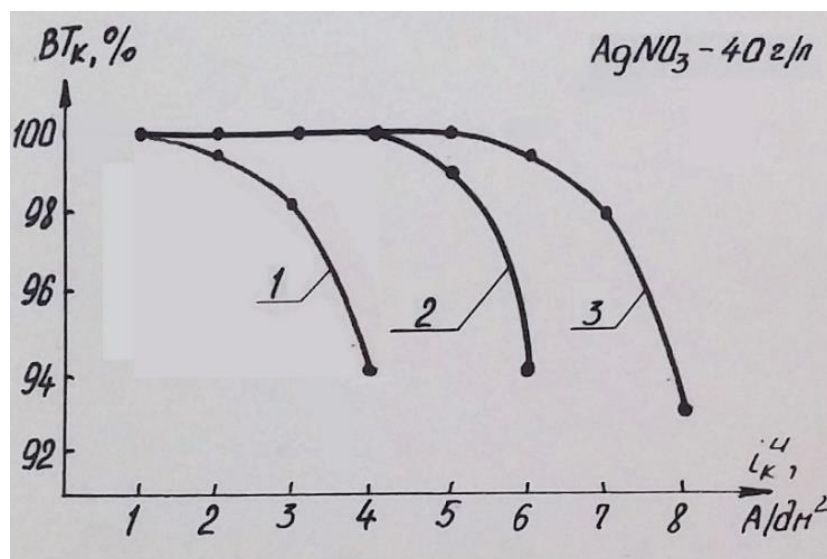


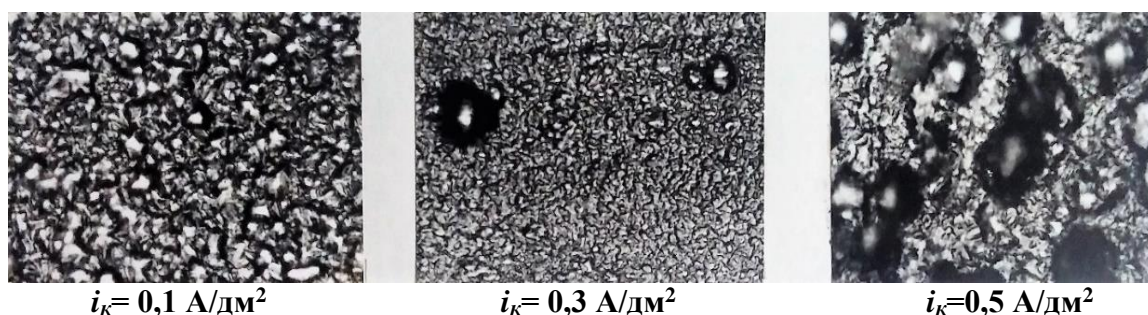
Рисунок 2 – Зависимость катодного выхода серебра по току от импульсной плотности тока:
1– постоянный ток, 2 – переменный ток ($f=10 \text{ Гц}, q=10$), 3 – реверсный ток ($f=10 \text{ Гц}, q=10, i_k:i_a=5$)

по току, а при дальнейшем его увеличении медленно снижается (кривая 2). При импульсно-реверсном электролизе (кривая 3) снижение BT_K происходит также, но при более высокой плотности тока. Это объясняется тем, что в анодный период электролиза происходит растворение покрытия, осажденного в

катодном периоде. В результате этого замедляется процесс обеднения прикатодного слоя ионами серебра, а выход металла по току увеличивается.

Исследование структуры рельефа поверхности на сканирующем электронном микроскопе показало, что осадки серебра (рисунок 3), полученные

а) При постоянном токе ($AgNO_3$ – 40 г/л)



б) При импульсном токе ($AgNO_3$ – 50 г/л, $f=1\text{Гц}$, $q=10$)

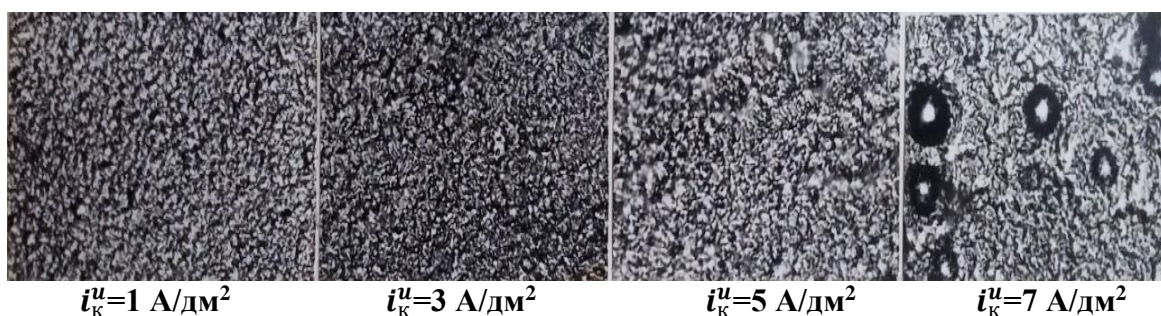


Рисунок 3 – Влияние плотности катодного тока на микроструктуру серебряных покрытий при $t_n = 9$ мкм. Увеличение – $\times 1000$.

при низких плотностях постоянного тока, имеет неравномерную по величине зерна микроструктуру видманштетного характера. Образование неодинаковых по размерам кристаллитов, вероятно, связано с тем, что низкая плотность тока не может вызвать появление достаточно большого числа центров кристаллизации и не обеспечивает равномерный рост одновременно всех кристаллических зародышей. Поэтому только отдельные кристаллы беспрепятственно растут в направлении, тангенциальном плоскости подложки.

При высоких плотностях постоянного тока, наоборот, получает значительное развитие непрерывно растущая поверхность электролиза, что приводит к появлению большого числа центров кристаллизации, их

относительно равномерному развитию и быстрому росту, как в тангенциальном, так и перпендикулярном направлениях к поверхности подложки. Но так как возможности для роста кристаллов в тангенциальном направлении ограничены ввиду препятствий со стороны соседних растущих кристаллов, то их развитие происходит преимущественно в перпендикулярном направлении к поверхности подложки. В результате появляется сравнительно мелкозернистая структура, но с крайне неравномерным и достаточно развитым микрорельефом.

При импульсном электролизе (рисунок 3б) характер изменения структуры с ростом плотности тока сохраняется, но размеры зерен уменьшаются. Это может быть объяснено тем, что во время действия импульсного тока, мгновенная плотность которого на порядок выше, чем на постоянном токе, зарождается одновременно большое количество кристаллов, но их рост ограничивается длительностью импульса тока. Во время паузы происходит пассивирование возникших кристаллов, чем создаются определенные предпосылки для образования зародышей в новом месте поверхности подложки. Таким образом формируется равномерная по величине зерна и мелкокристаллическая структура покрытий.

Используя полный факторный эксперимент спланирован процесс импульсного серебрения деталей. Обработывая полученные результаты по стандартной методике получим 3 уравнения, которые адекватно описывают исследуемые выходные параметры.

$$Y_1=4,44-0,38X_1+0,25X_3+0,25X_4+0,25X_1X_2+0,44X_1X_3-0,25X_2X_3 \quad (1)$$

$$Y_2=14,4+9,32X_1-4,74X_3+0,61X_4+0,36X_1X_2-2,88X_1X_3+0,52X_1X_4-0,32X_3X_4 \quad (2)$$

$$Y_3=95,5-2,26X_1+0,94X_3+3,02X_4+2,20X_1X_2+2,48X_1X_3+0,91X_1X_4-1,13X_2X_3 \quad (3)$$

Анализ полученных данных показывает, что применение импульсного режима осаждения серебра в железистосинеродистом электролите приводит к

увеличению скорости нанесения покрытий в 3-4 раза по сравнению с электролизом постоянным током и 1,5-2 раза по сравнению с электролизом реверсным током. При этом качество покрытий не ухудшается и процесс протекает при высоком катодном выходе металла по току.

Изучение внутренних напряжений первого рода гальванических серебряных покрытий показывает (рисунок 4), что при переходе от малых плотностей

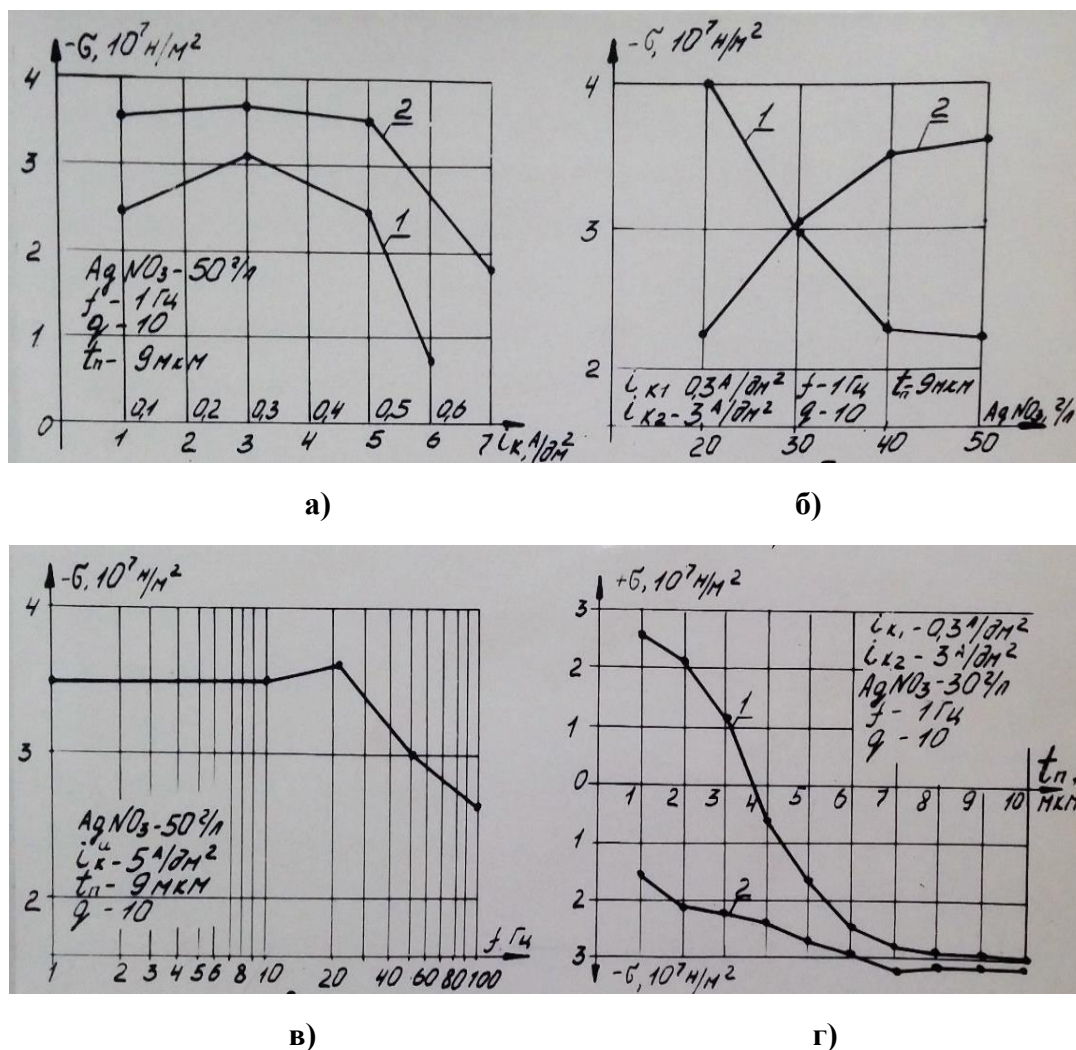


Рисунок 4— Изменение внутренних напряжений первого рода гальванических серебряных покрытий в зависимости от:

а – плотности тока; б – концентрации AgNO_3 в электролите; в – частоты импульсного тока; г – толщины покрытия (1 – постоянный ток, 2 – импульсный ток)

катодного тока к более высоким происходит возрастание внутренних напряжений до $3,1 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$ на постоянном токе и $3,7 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$ на импульсном токе, а затем резкое их уменьшение. Можно предположить, что увеличение

внутренних напряжений при изменении i_k от 0,1 до 0,4 А/дм² (кривая 1) и i_k^u от 1 до 5 А/дм² (кривая 2) связано с возрастанием поляризации катода, которая создает «избыточную» энергию, вносимую в кристалл при формировании покрытий. Определенная часть этой энергии и реализуется в форме энергии дефектов, в частности дислокаций. Снижение σ_1 после указанных пределов значений i_k следует отнести за счет выделения водорода, который разрыхляет покрытие.

Изменение внутренних напряжений с ростом толщины серебряных покрытий (рисунок 4г) показывает, что на величину измеряемого параметра сильное влияние оказывает природа подложки и состояние ее поверхности. В непосредственно прилегающем к подложке слое, максимальная толщина которого составляет в зависимости от состава электролита 0,5 - 2 мкм, структура покрытия целиком определяется структурой подложки. В следующем, переходном слое, толщина которого 2 - 6 мкм, структура осадка определяется как влиянием подложки, так и режимом электролиза. В третьем слое структура гальванического осадка определяется только составом электролита и режимом электролиза. Величина внутренних напряжений в этом слое изменяется незначительно.

Проведенные нами исследования показали, что на постоянном токе (кривая 1) влияние подложки и состояния ее поверхности настолько высоко, что при осаждении серебряного покрытия в первом слое возникают напряжения сжатия. Это объясняется тем, что химическое активирование подложки перед гальваническим осаждением вызывает растрескивание металла по границам зерен. При импульсном электролизе (кривая 2) вследствие динамичности режима осаждения серебряных покрытий влияние подложки на структуру и величину внутренних напряжений первого рода быстро ослабевает с ростом толщины осадка.

Установлен определенный параллелизм между внутренними напряжениями σ_i серебряных осадков и их микротвердостью H . Проведенный корреляционный анализ экспериментальных данных показал, что между

указанными параметрами существует устойчивая статистическая связь; коэффициент корреляции между ними равен 0,45, а уравнение регрессии, связывающее два параметра, имеет вид

$$H = 500 + 22\sigma_i \quad (4)$$

На постоянном токе в железистосинеродистом электролите максимальная величина микротвердости осадков равна 1029 МН/м². В то же время значение микротвердости серебряных покрытий при импульсном электролизе достигает от 1683 МН/м² при $i_k^u = 5 \text{ А/дм}^2$, $f = 1 \text{ Гц}$, $q = 10$ и $\text{AgNO}_3 - 50 \text{ г/л}$. Повышение микротвердости в нестационарных условиях в значительной степени определяется структурным совершенством получаемого осадка и, в первую очередь, уменьшением размеров отдельных кристаллитов.

Сравниваемые режимы электролиза вызывают значительные изменения в кристаллическом строении серебряных покрытий. Вследствие высокой «структурочувствительности» величина удельного электрического сопротивления следит за этими изменениями. Влияние конкретных параметров технологического процесса на удельное электрическое сопротивление исследуемых осадков приведено на рисунке 5 в зависимости от плотности катодного тока.

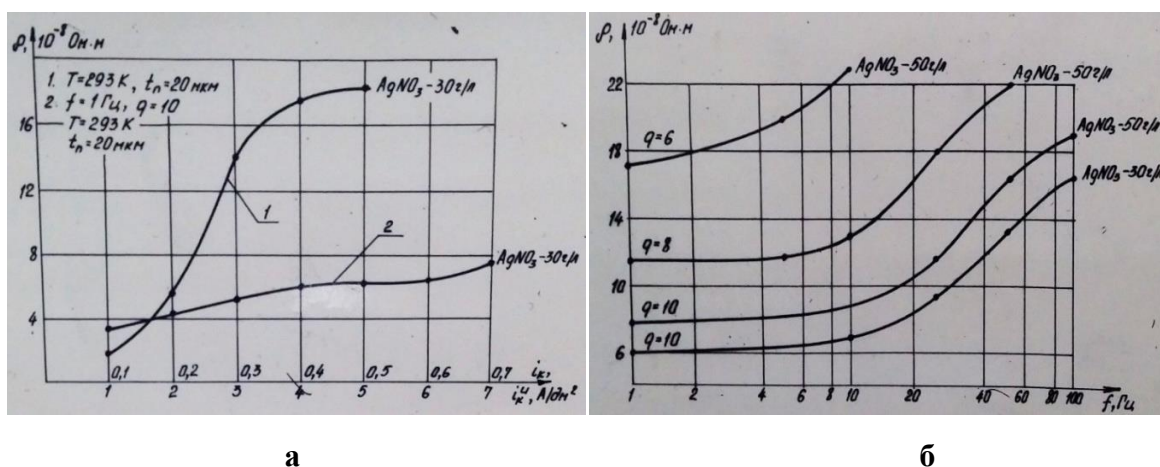


Рисунок 5 – Влияние плотности тока (а) и частоты (б) на удельное электрическое сопротивление серебряных покрытий

Из рисунка 5 видно (кривая 1), что на постоянном токе при $i_k = 0,1 \text{ А/дм}^2$ серебряные покрытия получают с самым низким значением ρ ($2,1 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м.}$). Увеличение плотности катодного тока до $0,3 \text{ А/дм}^2$ приводит к резкому увеличению удельного электрического сопротивления. Дальнейшее возрастание i_k увеличивает ρ , но относительный рост его происходит медленнее, чем на предыдущем участке. Приведенные результаты хорошо согласуются с изменением внутренних напряжений второго рода, возникающих в покрытиях при этих режимах. Некоторое расхождение между характером изменения σ_2 и ρ в диапазоне значений i_k $0,3 - 0,5 \text{ А/дм}^2$ связано с возникновением в покрытиях макродефектов в виде пор, которые также увеличивают удельное электрическое сопротивление, но в меньшей степени, чем микронапряжения.

Влияние плотности импульсного тока на удельное электрическое сопротивление осадков приведено на рисунке 5 (кривая 2). При $i_k^u = 1 \text{ А/дм}^2$ величина ρ на 75% превышает значение, полученное на постоянном токе. Увеличение i_k^u приводит к относительно медленному возрастанию ρ , т.к., очевидно, увеличение микронапряжений серебряных слоев компенсируется снижением их пористости, и при оптимальном значении плотности тока покрытия, осажденные в нестационарных условиях, имеют удельное электрическое сопротивление в два раза меньше, чем осадки, сформированные в стационарном режиме в оптимальных условиях.

Изменение частоты импульсного тока (рисунок 5) от 1 до 10 Гц приводит к медленному увеличению ρ покрытий. В этом же диапазоне сохраняется относительно стабильное значение пористости осадков и медленно увеличиваются их микронапряжения второго рода. Дальнейшее повышение частоты увеличивает скорость роста удельного электрического сопротивления.

Анализ влияния режима электролиза на износостойкость серебряных покрытий (таблица 1) показывает, что износостойкость осажденного металла в случае применения импульсного тока в 2-3 раза выше, чем при использовании постоянного тока. Причинами такого увеличения износостойкости в нестационарных

Таблица 1 – Сравнительные данные износостойкости серебряных покрытий

Ток	Режим осаждения		Объемный износ за один цикл, $W, 10^{-6} \text{ мм}^3$
	Постоянные параметры	Переменные параметры	
1	2	3	4
Постоянный	$AgNO_3 - 40 \text{ г/л}$	$i_k - 0,1 \text{ А/дм}^3$	5,9
		$i_k - 0,2 \text{ А/дм}^3$	5,4
		$i_k - 0,3 \text{ А/дм}^3$	5,1
		$i_k - 0,4 \text{ А/дм}^3$	5,5
		$i_k - 0,5 \text{ А/дм}^3$	6,1
	$i_k - 0,3 \text{ А/дм}^3$	$AgNO_3 - 20 \text{ г/л}$	5,4
		$AgNO_3 - 30 \text{ г/л}$	5,1
		$AgNO_3 - 50 \text{ г/л}$	5,2
Периодический (импульсный)	$AgNO_3 - 50 \text{ г/л}$ $q = 10$ $f = 1 \text{ Гц}$	$i_k^u = 1 \text{ А/дм}^2$	3,1
		$i_k^u = 3 \text{ А/дм}^2$	2,6
		$i_k^u = 5 \text{ А/дм}^2$	2,4
		$i_k^u = 7 \text{ А/дм}^2$	2,7
	$AgNO_3 - 50 \text{ г/л}$ $q = 10$ $i_k^u = 5 \text{ А/дм}^2$	$f = 10 \text{ Гц}$	2,3
		$f = 25 \text{ Гц}$	2,1
		$f = 50 \text{ Гц}$	2,4
		$f = 100 \text{ Гц}$	3,3
	$i_k^u = 5 \text{ А/дм}^2$ $q = 10$ $f = 1 \text{ Гц}$	$AgNO_3 - 30 \text{ г/л}$	2,5
		$AgNO_3 - 40 \text{ г/л}$	2,4
		$AgNO_3 - 60 \text{ г/л}$	2,2

условиях являются: повышение внутренних напряжений осадка, что создает эффект наклепа или нагартовки осажденных зерен, резкое измельчение его структуры, более плотная упаковка кристаллитов и увеличение опорной поверхности серебряных слоев за счет сглаживания их микрорельефа.

Изучены некоторые особенности серебрения контактных деталей высоковольтных устройств. Установлено, что и способ подготовки деталей, и способ осаждения покрытий на них, оказывает сложное влияние на все функциональные свойства контактных деталей (таблица 2). В качестве рекомендации по практическому использованию результатов проведенных исследований разработан технологический процесс серебрения контактов типа «тюльпан», устанавливаемых в высоковольтную ячейку КРУ-05-ЭМ. Он отличается тем, что при подготовке деталей к осаждению покрытий проводилась электролитно-плазменная обработка заготовок, а серебрение проводилось в оптимальном режиме под действием импульсно-реверсных

Таблица 2 – Влияние методов подготовки и формирования серебряных покрытий на их функциональные свойства

Вид обработки*	Форма тока	Микро твердость Н _μ , МН/м ²	Износостойкость, W, 10 ⁻⁶ мм ³	Контактное сопротивление, R _k , мкОм
Механическое полирование	ПТ	940	4,11	29,3
	ИТ	1450	1,92	34,3
	РТ	1300	2,17	31,1
Химическое полирование	ПТ	870	4,62	17,3
	ИТ	1280	4,07	21,7
	РТ	1250	3,77	19,5
Электрохимическое полирование	ПТ	905	3,95	17,5
	ИТ	1310	3,28	20,9
	РТ	1260	2,90	19,7
Электролитно-плазменная обработка	ПТ	910	2,11	14,3
	ИТ	1330	1,89	16,7
	РТ	1280	1,51	13,9

*AgNO₃ – 40 г/л: $i_k = 0,3 \text{ А/дм}^2$, $i_k^{\text{ИТ}} = 3 \text{ А/дм}^2$ ($q = 10, f = 1 \text{ Гц}$), $i_k^{\text{РТ}} = 3 \text{ А/дм}^2$ ($q = 10, f = 1 \text{ Гц}, \frac{i_k}{i_a} = 5$)

токов. Это позволило увеличить гарантированную работоспособность ячейки с 2000 до 2600 переключений и снизить контактное сопротивление на 18%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований установлено, что использование импульсно-реверсных токов является наиболее эффективным методом формирования мелкокристаллической и плотноупакованной структуры серебряных покрытий на контактных деталях с высокими топографическими и эксплуатационными характеристиками.

Для определения оптимального режима технологического процесса серебрения изделий построены и обоснованы аналитические модели, связывающие качество серебряных покрытий, скорость их нанесения и катодный выход металла по току с составом электролита, частотой и скважностью импульсного тока, а также его плотностью; предложена методика отыскания оптимальных условий импульсного электролиза одновременно по трем выходным параметрам. Максимальная скорость осаждения блестящих серебряных покрытий в железистосинеродистом электролите при импульсном электролизе составляет 17-20 мкм/час ($AgNO_3$ – 50 г/л, $i_K^u = 5$ А/дм², $f = 20$ Гц, скважность – 11,5), полублестящих – 30-35 мкм/час ($AgNO_3$ – 50 г/л, $i_K^u = 5$ А/дм², $f = 20$ Гц, скважность – 5,5), что в 3-4 раза быстрее, чем при осаждении серебряных слоев на постоянном токе.

Исследованы эксплуатационные свойства серебряных покрытий. Установлено, что импульсный режим электролиза по сравнению с электролизом на постоянном токе приводит к увеличению в осадках внутренних напряжений первого рода на 20-40%, на при этом повышается их микротвердость на 80%, в 1,5-2 раза повышается их износостойкость по сравнению с покрытиями, осажденными на постоянном токе.

При импульсном токе нанесения покрытий обнаружен эффект сглаживания микрорельефа исходной поверхности, позволяющий снизить

среднее арифметическое отклонение профиля с R_a 0.58 мкм (для заготовки) до R_a 0,27 мкм при одновременном увеличении его опорной поверхности и контактное сопротивление на 30%.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1–А. Хмыль, А.А. Серебрение контактных деталей, работающих в высоковольтных комплектных распределительных устройствах / А.А. Хмыль, И.И. Кузьмар, А.М. Гиро, Д.В Шелег, Д.Я. Гусаков // Материалы докладов Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование». – БГТУ, г. Минск, Республика Беларусь, 2017. – С. 167-171.