

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

УДК 621.793:544.642

Гульпа Дмитрий Юрьевич

Электрохимическое формирование бессвинцовых покрытий 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 2019

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Гальванические медные 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 меднения, и оно является актуальным. Анализ научно-технической и патентной литературы показывает, на качество 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 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; критичность качества осадка к процентному содержанию вводимых веществ и режиму электролиза; трудность автоматического регулирования состава ванны и управления параметрами качества тонких плёнок; возможное включение примесей в формируемый слой и снижение функциональных свойств; интенсивное пассивирование анодов; использование для работы высококвалифицированного персонала.

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.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами и темами

Работа выполнялась в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» на базе НИЛ 10.2 «Функциональные тонкопленочные материалы» в рамках заданий Государственных комплексных программ научных исследований: задание 3.5.01 «Разработка программно-управляемого процесса формирования

бессвинцовых паяемых материалов из двойного сплава на основе олова с регулируемым составом и свойствами, обеспечивающего повышение качества электрических контактных соединений в радиоэлектронной аппаратуре» (научный руководитель – д.т.н., профессор Хмыль А.А.) в рамках ГПНИ Физическое материаловедение, новые материалы и технологии", подпрограмма "Материалы в технике», которые направляются в головную организацию по подпрограмме, и подтверждает, что в материалах отсутствуют сведения, которые не подлежат распространению.

Цель и задачи исследования

Цель данного исследования – разработка основных закономерностей управления количественными и фазовым составом, а также функциональными свойствами двойных сплавов на основе олова, не содержащих свинец и обеспечивающих повышение качества работы электрических контактных соединений в радиоэлектронной аппаратуре.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

1. Анализ основных электролитов для получения двухкомпонентного сплава на основе олова и их технологических характеристик, а так же методов интенсификации процессов электролиза.
2. Исследование состава и структуры покрытий сплавом олово-медь, сформированных при различных режимах электролиза.
3. Исследование функциональных свойств покрытий сплавом олово-медь, осажденных на постоянном и импульсно-реверсных токах.
4. Исследование коррозионной стойкости сплавом олово-медь, и сохранения паяемости при длительном хранении.

Личный вклад соискателя

Все основные результаты, изложенные в диссертационной работе, получены при непосредственном участии соискателя. Научному руководителю А.А.Хмылю принадлежат постановка ряда основных задач и интерпретация полученных результатов. Исследования бессвинцовых покрытий полученных при нестационарном электролизе осуществлялись совместно с коллегами из НИЛ 10.2 НИЧ БГУИР.

Апробация результатов диссертации

Результаты исследований, включенные в диссертацию, докладывались на следующих международных и республиканских конференциях: 13-я Международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка» (Минск, Беларусь, 16-18 мая 2018 г.); X Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (МОЛОДЫЕ УЧЕНЫЕ – 2018), (Москва, Россия, 20-23 ноября 2018 г.); Международная научно-техническая конференция «Современные электрохимические технологии и оборудование» (Минск, Беларусь, 13-17 мая, 2019 г.).

Опубликованность результатов диссертации

По материалам диссертации опубликовано 3 печатные работы в сборниках трудов и материалах международных конференций. Общий объем публикаций по теме диссертации составляет 13 авторских листа.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав с выводами по каждой главе, заключения, списка использованных источников. Общий

объем диссертационной работы составляет 92 страницы, из них 57 страниц основного текста, 19 рисунков на 11 страницах, 14 таблиц на 9 страницах, списка использованных источников из 83 наименований, включая 3 собственных публикации автора, на 1 странице.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, показана связь работы с научными программами и темами, сформулированы цель и задачи исследований, даны сведения об объекте исследования и обоснован его выбор. Приведены сведения о личном вкладе соискателя, апробации результатов диссертации, их опубликованности, а также о структуре и объеме диссертации.

Первая глава содержит обзор литературы, включающий назначение паяемых покрытий на основе бинарных сплавов олова и их технологические характеристики, а также методы улучшения качества гальванических покрытий и интенсификации процесса электролиза. Электрохимические покрытия широко применяются в производстве электронной техники для улучшения функциональных свойств используемых конструкционных материалов. Среди них по объему использования выделяются паяемые материалы, которые во многом определяют надежность работы электронных приборов. Гальванические материалы, имеющие относительно невысокую температуру плавления, используются в технологии посадки кристаллов ИС и корпус, создании многокристальных модулей, МЭМС, производстве печатных плат и т.д.

Во **второй главе** описано методическое обеспечение проводимых научных исследований.

Электроосаждение меди проводили 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 $\pm 5A$ и напряжения до $\pm 15V$. Схема структурная электрическая приведена на рисунке 1 и содержит следующие блоки: гальванической развязки, вторичного источника питания, выходной, силовой,



Рисунок 1 – Структурная схема программируемого источника питания для гальванических ванн

микропроцессорного управления с энергонезависимой памятью и персональный компьютер. Программа работы гальванической ванны задается с микропроцессорного блока на силовой (типовой процесс) или ПЭВМ, записав в окне управляющей программы (рисунок 2) все характеристики импульсно-реверсного тока (оригинальный процесс).

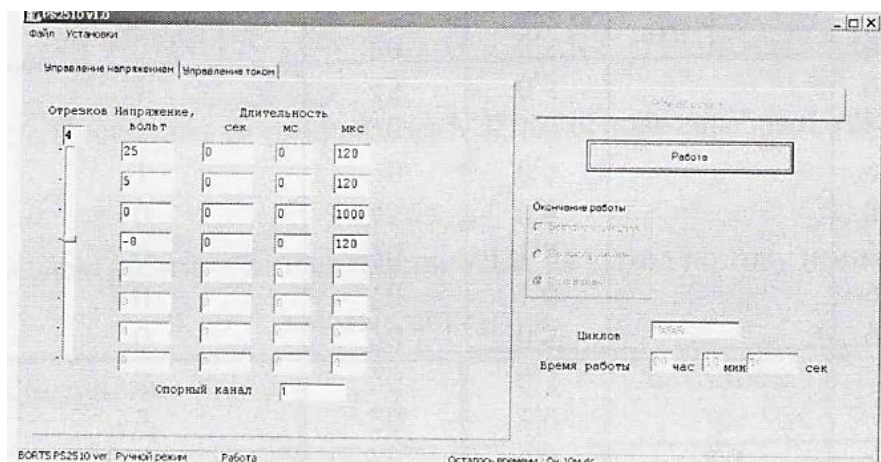


Рисунок 2 – Окно управляющей программы

Осциллограмма напряжения на выходе ПИП приведена на рисунке 3.

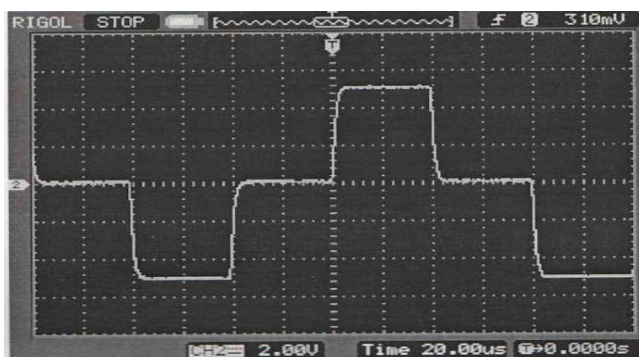


Рисунок 3 – Осциллограмма напряжения на выходе программируемого источника питания

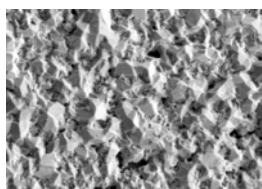
Представлены условия проведения экспериментов и методики расчета технологических параметров, таких как: толщина покрытия, катодный выход металла по току, плотность сплава и электрохимического эквивалента сплава. Исследование состава покрытия и его структуры. Исследования функциональных и защитных свойств покрытий. Функциональные и защитные свойства КЭП изучали согласно ГОСТ 9.302-88.

В **третьей главе** показано влияние режимов электролиза на элементный состав, выход по току и скорость осаждения покрытий.

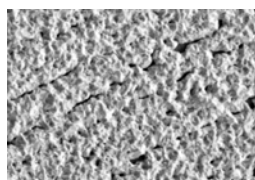
Доля олова в сплаве нелинейно увеличивается с увеличением плотности тока до $2,5 \text{ А/дм}^2$ и достигает при этом максимального содержания олова 98,47%. Введение в раствор тиомочевины, вероятно, подавляет процесс восстановления олова, что особенно заметно при низкой плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$, когда обеспечивается минимальное содержание олова в сплаве 88,21 мас. %. Перемешивание электролита магнитной мешалкой незначительно увеличивает количество олова в сплаве с 95,33 мас. % при $i_k = 1 \text{ А/дм}^2$ до 96,42 мас. %. Воздействие УЗК на процесс электроосаждения сплава

приводит к снижению содержания олова в сплаве при плотности катодного тока в 1 А/дм^2 с 95,77 мас. % при мощности УЗК $W=0,12 \text{ Вт/см}^2$ до 81,74 мас. % при $W=0,92 \text{ Вт/см}^2$. Одновременно при этом происходит увеличение доли меди в покрытии с 4,21 мас. % до 18,26 мас. %, так как с увеличением мощности УЗК, вводимых в электролит происходит снижение концентрационной поляризации катода и создаются благоприятные условия для увеличения выделения меди в сплаве.

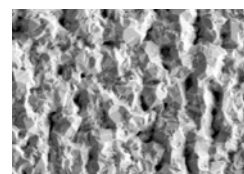
На рисунке 4 представлена структура покрытий сплавами олова-медь, полученных при электроосаждении на разных режимах. При импульсно-реверсном электролизе характер изменения структуры покрытия с ростом плотности тока сохраняется, но размеры зерен уменьшаются. Это может быть объяснено тем, что во время действия импульса 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. Одновременно в этот период времени происходит диффузия ионов и выравнивание их концентрации в объеме электролита и у поверхности катода. Таким образом формируется равномерная по величине зерна, мелкокристаллическая и плотноупакованная структура покрытий.



а



б



в

Рисунок 4 – Структура покрытий сплавами олово-медь, полученных при электроосаждении на постоянном (а), импульсном (б) и реверсированном (в) токе

В четвертой главе представлены исследования влияния режимов электролиза на физико-механические и технологические свойства электрохимических покрытий *Sn-Cu*.

Оценка стабильности величины R_k после 6 месяцев хранения в исследовательской лаборатории показала, что в покрытиях происходит релаксация напряженного состояния, стабилизация структуры, которые приводят к снижению изучаемого показателя на 10 – 17 %.

Что касается коэффициента растекания припоя ПОС-61 у свежесаженных образцов, то он составляет 92,59 – 98,44 %, что соответствует показателю очень хорошей склонности к пайке. Далее образцы с нанесенным покрытием сплава *Sn-Cu* подвергались процессу естественного старения в течение 6 месяцев в условиях исследовательской лаборатории. Результаты последующего определения величины K_p показали, что образцы покрытия сплавом *Sn-Cu* сохраняют высокое значение показателя паяемости в течение длительного периода времени. Высокая величина коэффициента растекания припоя по поверхности сплава на постоянном токе достигнута в связи с тем, что профиль поверхности покрытия содержит глубокие впадины, которые представляют собой капилляры, по которым растекается расплавленный припой, под действием сил поверхностного натяжения (рисунок 5).

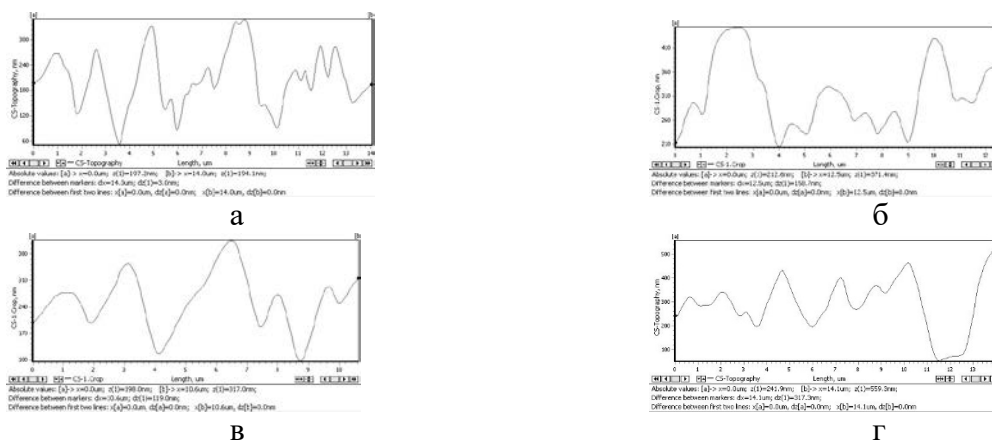


Рисунок 5 – Профиль поверхности покрытий сплавом на основе олова, полученных при различных условиях электроосаждения: а, б – постоянный ток $i_k = 1,0 \text{ А/дм}^2$; в, г

– импульсный ток ($i_k = 1,0 \text{ А/дм}^2$, $q = 5$, $f = 1 \text{ кГц}$), б, г – с ультразвуком
интенсивностью $I = 1,0 \text{ Вт/см}^2$

С целью выбора оптимального режима получения электрохимическим методом паяемых *Sn-Cu* покрытий сформированы монослойные и многослойные тонкопленочные структуры, фотографии которых в свежесожденном виде, а также после шестимесячного старения в условиях лаборатории представлены на рисунке б.

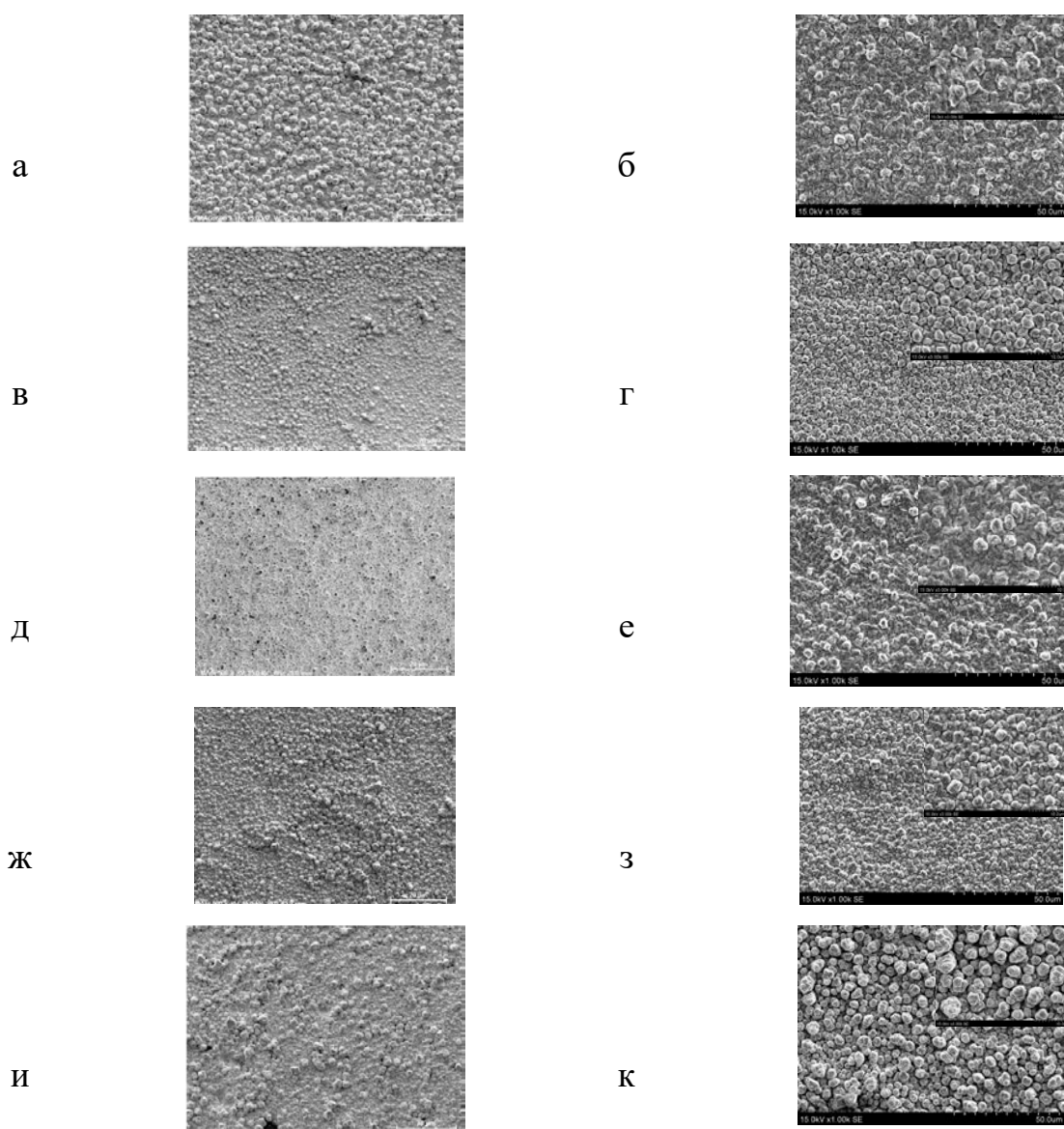


Рисунок 4.7 – Структура поверхности покрытий сплавом олово-медь, полученных при различных условиях электролиза: а, б – на постоянном токе, в, г – на

импульсном токе, д, е – на реверсированном токе, ж, з – при программном изменении токов постоянного и импульсного, и, к – при программном изменении токов импульсного и реверсированного (а, в, д, ж, и – свежесажженное покрытие, б, г, е, з, к – после хранения 6 месяцев)

Анализ приведенных рисунков, а также данных таблицы со свойствами покрытий сплавом олово-медь, полученных с использованием различных программируемых режимов электроосаждения, позволяет обоснованно выбрать режим электроосаждения покрытий исходя из основного требования, которые необходимо обеспечить при изготовлении тонкопленочного металла. Так если необходимо обеспечить низкое значение контактного сопротивления, то наилучшим является режим (ПТ+РТ). Оптимальную коррозионную стойкость обеспечивает программа (ИТ+РТ). Формирование структуры покрытия методом чередования режима (ПТ+ИТ+РТ) обеспечивает наилучшую паяемость получаемого покрытия *Sn-Cu*.

В пятой главе представлены технологические рекомендации по электрохимическому осаждению паяемых *Sn-Cu* покрытий в условиях нестационарного электролиза. Рекомендации содержат сведения о составе электролита, способе его приготовления, методах анализа, корректировки и очистки, а также режимах работы в условиях нестационарного электролиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Установлены физико-химические закономерности формирования покрытий сплавом *Sn-Cu* из сульфатного электролиза с тиомочевинной в качестве комплексообразователя.

2. Показано влияние состава электролиза и катодной плотности тока на количественный состав, микроструктуру сплавов, функциональные и защитные свойства.

3. Установлено влияние параметров импульсно-реверсированных токов (скважности, частоты, отношения длительности прямого и обратного импульсов) и интенсивности ультразвука на функциональные и защитные свойства покрытый двухкомпонентным сплавом олово-медь.

4. Разработан метод получения покрытий, состоящих из тонких чередующихся микрослоёв в одной гальванической ванне, но при различных режимах электролиза (параметры режима электроосаждения: форма тока, длительности прямого и/или обратного тока, средняя плотность тока задаются для каждого цикла, их количество определяется необходимой толщиной осадка).

Рекомендации по практическому использованию результатов

Разрабатываемая технология формирования бессвинцовых материалов под пайку из двойного сплава на основе олова с регулируемым составом и свойствами предполагается использовать на предприятиях РБ, выпускающих как электротехнические изделия, радиоэлектронную аппаратуру, так и изделия специального технологического назначения.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Электрохимическое формирование покрытий сплавом олово-медь-серебро / И.И. Кузьмар, Л.К. Кушнер, А.А. Хмыль, Т.Н. Воробьева, Д.Ю. Гульпа // Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы докладов Международной научно-технической конференции, Минск, 16-18 мая 2019. – С. 365-369.

2. Влияние условий электроосаждения на формирование функциональных медьсодержащих покрытий / И.И. Кузьмар, Л.К. Кушнер, В.К. Василец, А.А. Хмыль, И.П. Белоцкий, Д.Ю. Гульпа // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы 13-й Международной научно-технической конференции, Минск, 16-18 мая 2018. - С. 309-312.

3. Особенности формирования паяемых и стабильных при хранении покрытий сплавами на основе олова / И.И. Кузьмар, Л.К. Кушнер, А.А. Хмыль, В.К. Василец, А.М. Гиро, Д.Ю. Гульпа // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения: материалы X Всероссийской школы-конференции молодых ученых, Москва, 23 ноября 2018. – Т. 18. - №2. – С. 501-504.