

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

УДК 621.373.826

Левко

Александр Викторович

**Формирование электрохимических покрытий сплавом на основе олова с
улучшенными свойствами**

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание степени магистра технических наук
по специальности 1-39 80 03 «Электронные системы и технологии»

Научный руководитель

КузьмарИннаИосифовна

доцент кафедры ЭТТ

Минск 2021

ВВЕДЕНИЕ

Тонкопленочные электрохимические покрытия широко применяются в производстве электронной техники для улучшения функциональных свойств используемых конструкционных материалов. Среди них по объему использования выделяются паяемые покрытия, которые во многом определяют надежность работы электронных приборов. Для их нанесения применяются электролиты, содержащий такой опасный для окружающей среды металл, как свинец. Поэтому в настоящее время ученые разных стран разрабатывают новые составы электролитов и технологические процессы нанесения покрытий, которые позволят исключить свинец их технологического цикла.

На сегодняшний день отсутствуют систематические исследования по влиянию формы импульсного тока, крутизны фронта, режима сверхвысокой амплитуды и частоты на процессы, происходящие на границе раздела фаз, и особенности кристаллизации металлов. Не изучены кинетические закономерности поведения адсорбированных ионов на поверхности электрода и их встраивания в кристаллическую решетку в зависимости от параметров периодического тока. Еще менее изучены процессы совместного воздействия периодических токов и ультразвуковых колебаний на процесс электролиза. Механизм этого воздействия не вполне ясен, что не позволяет выбрать оптимальные режимы озвучивания, является одной из причин низкой воспроизводимости результатов и сдерживает широкое внедрение ультразвуковой интенсификации гальванических техпроцессов.

Для обеспечения требуемых показателей надежности детали контактных соединений покрываются материалами, обеспечивающими высокую способность к выполнению операций пайки, среди которых наиболее экономичными и широко используемым на производстве является покрытие олово-свинец. Однако проведенные в последнее время исследования показывают, что пары свинца оказывают на организм человека канцерогенное действие и научная общественность настойчиво выдвигает требования о полном запрете использования свинца в покрытиях, припоях и материалах.

Наиболее экономичными и перспективными для условий массового производства элементов микро- и радиоэлектроники являются бинарные сплавы на основе олова (*Sn-Bi*, *Sn-Cu*, *Sn-Ag* и др.).

Анализ литературных источников ближнего и дальнего зарубежья свидетельствует о наличии интереса к этой проблеме и ученых и производителей, а также об отсутствии готовых к промышленному использованию рекомендаций.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами

Тема диссертационной работы утверждена Советом учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники». Диссертационная работа выполнялась в научно-исследовательской лаборатории 9.2 НИЧ БГУИР в рамках ГБЦ № 19-3104 «Формирование покрытий сплавом на основе олова и серебра при совместном воздействии периодических токов и ультразвуковых колебаний с улучшенными свойствами для электрических контактов» (задание № 3.5.07 ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Материалы в технике»).

Актуальность темы исследования

Электрохимические покрытия на основе олова широко применяются в производстве радиомонтажных деталей и печатных плат. В настоящее время имеется тенденция к вытеснению индивидуальных металлов их сплавами, имеющими более широкий спектр свойств. Переход к использованию сплавов на основе олова позволяет решить многие проблемы.

Цель и задачи исследования

Целью данной магистерской диссертации является исследование процесса сплавообразования при совместном осаждении металлов олова и серебра из растворов и воздействии интенсифицирующих факторов, и разработка метода электрохимического формирования паяемых сплавов, пригодных при производстве радиоэлектронной аппаратуры.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Анализ технологий и оборудования для формирования покрытий сплавами на основе олова.
2. Разработка электронного модуля стабилизации импульсных токов и напряжений.
3. Исследование влияния импульсных токов и ультразвуковых колебаний на структуру, состав и функциональные свойства бессвинцовых покрытий.

Разработка технологических рекомендаций для процесса формирования паяемых покрытий сплавом олово-серебро.

Объектом исследования является электрохимические покрытия сплавом олово-серебро.

Предметом исследования являются закономерности влияния параметров импульсных токов и ультразвуковых колебаний на структуру и функциональные свойства покрытий сплавов на основе олова.

Область исследования содержание диссертационной работы соответствует образовательному стандарту высшего образования второй ступени (магистратуры) специальности 1-39 80 03 « Электронные системы и технологии»

Информационная база исследования сформирована на основе литературы, открытой информации, технических нормативно-правовых актов, сведений из электронных ресурсов, а также материалов научных конференций и семинаров.

Научная новизна заключается в установленных закономерностях электрохимического формирования покрытий сплавом на основе олово, в частности, кинетические особенности процесса сплавообразования при различных условиях электролиза; влияния параметров нестационарного тока на соотношение металлов в сплавах, их микроструктуру и функциональные свойства, и разработан экспериментальный макет силового модуля стабилизации импульсного тока и напряжения, позволяющий формировать последовательность биполярных импульсов произвольной формы.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту

1. Применение реверсированного тока с частотой 0,91-90,9 Гц и коэффициентом заполнения 1,22 и ультразвуковых колебаний с интенсивностью 0,75 Вт/см² изменяет механизм разряда ионов и способствует формированию плотных, равномерных, мелкокристаллических покрытий олово-серебро, состав которых близок к эвтектическому (содержание серебра менее 9 мас. %).

2. Экспериментально установлены параметры электрохимического осаждения, позволяющие получать покрытия сплавом олово-серебро, обладающие хорошей паяемостью (коэффициент растекания припоя свежесажженных покрытий изменяется в пределах $K_p=91,9-97,0\%$ и сохраняется в течении 6 месяцев) и высокой коррозионной стойкостью (ток саморастворения снижается от 0,057 гч⁻¹м⁻² на постоянном токе до 0,04 гч⁻¹м⁻² на предложенном режиме), которые можно использовать при производстве радиоэлектронной аппаратуры.

Теоретическая значимость работы заключается в исследовании кинетических закономерностей и расчете параметров зародышеобразования процесса формирования покрытий сплавами олово-серебро, установлении

зависимостей функциональных свойств покрытий от параметров импульсных токов и ультразвуковых колебаний.

Практическая значимость разработан экспериментальный макет силового модуля стабилизации импульсного тока и напряжения, позволяющий формировать последовательность биполярных импульсов произвольной формы, у которого нестабильность амплитуды выходного тока и напряжения не превышает $\pm 1\%$; используя VisualStudio 2019 разработана программа, позволяющая рассчитывать параметры зародышеобразования, характерные для электрохимических процессов.

Апробация диссертации и информации об использовании ее результатов

Результаты исследований, вошедшие в диссертацию, докладывались и обсуждались на Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» (9-10 января 2020 г., БГТУ, Минск, 19-21 января 2021 г., БГТУ, Минск), 56-й и 57-й научной конференции студентов, магистрантов и аспирантов БГУИР, Международной юбилейной научно-практической конференции (18-20 мая 2020 г., БГУИР, Минск, 19-23 апреля 2021 г., БГУИР, Минск), посвящено 90-летию со дня образования Гомельского государственного университета имени Франциска Скорины (19–20 ноября 2020 г., ГГУ им. Ф. Скорины, Гомель).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 6 печатных работ, из них 6 докладов в материалах научных конференций.

КРАТКОЕ 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

многим определяют надежность работы электронных приборов. Гальванические материалы, имеющие относительно невысокую температуру плавления, используются в технологии посадки кристаллов ИС и корпус, создании многокристалльных модулей, МЭМС, производстве печатных плат и т.д.

Во второй главе описано методическое обеспечение проводимых научных исследований. Электроосаждение проводили на высокочастотном источнике питания гальванической ванны импульсно-реверсированным током, предназначенном для формирования импульсов тока положительной и отрицательной полярности, параметры которых программно задаются с ПЭВМ. Максимальный ток нагрузки источника питания составляет 5 А, частота импульсов может задаваться от 0,1 до 1000 Гц. При исследованиях частота импульсного тока изменялась от 0,1 до 1000 Гц, амплитудная плотность тока – от 1,5 до 50 А/дм², длительность импульса и паузы – от 2 до 7000 мс.

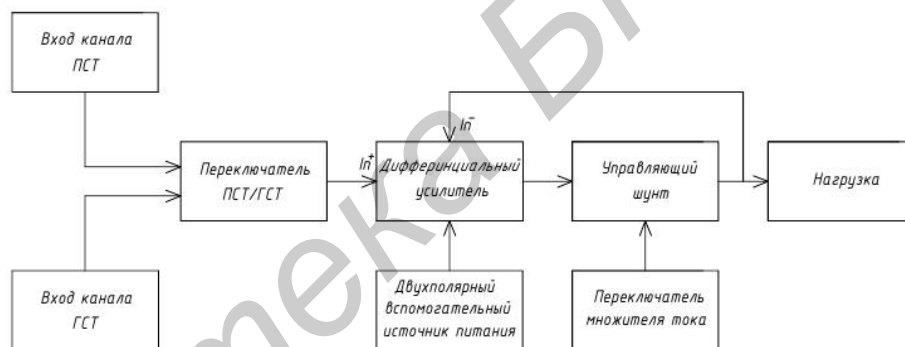


Рисунок 1 – Структурная схема силового модуля стабилизации импульсных тока и напряжения для программно-управляемого потенциостата для автоматизации процессов осаждения тонкопленочных материалов

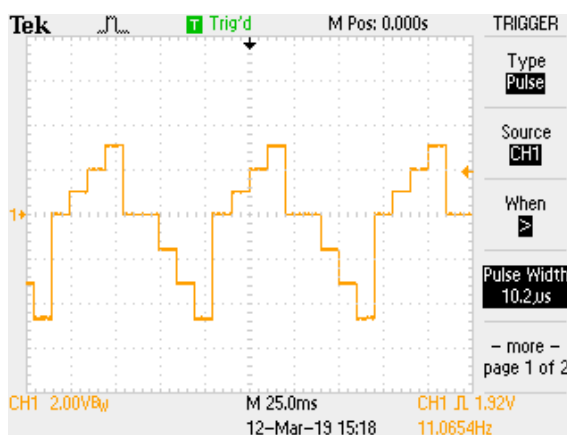


Рисунок 2 – Осциллограммы выходного тока силового модуля стабилизации импульсных тока и напряжения

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.

Исследовано влияние плотности поляризующего тока и ультразвуковых колебаний (УЗК) на структуру и функциональные свойства.

Внешний вид покрытий сплавом Sn-Ag в зависимости от плотности приложенного тока меняется от светло-серого мелкозернистого равномерного до темного крупнозернистого неравномерного. Применение ультразвука повышает равномерность покрытий, улучшает внешний вид при низких плотностях тока.

Применение ультразвука увеличивает выход металла по току (рисунок 3.12). При увеличении плотности катодного тока условия для разряда ионов Sn и Ag улучшаются и суммарное значение катодного выхода по току увеличивается, достигая своего оптимума. Дальнейшее увеличение i_k приводит к снижению величины pH в диапазоне 0,5–2,0 что создает благоприятные условия для восстановления водорода наряду с катодным выделением металлов.

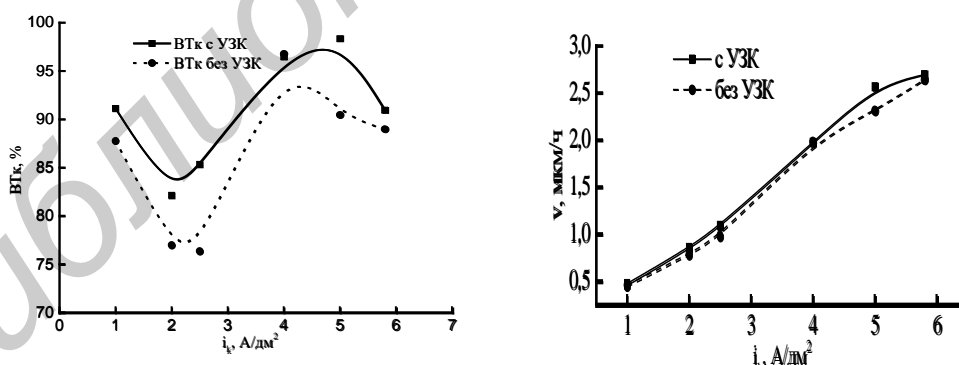


Рисунок 3– Влияние ультразвука на выход металла по току и скорость осаждения покрытий на постоянном токе

Оптимизированы условия формирования контактных соединений двойным сплавом Sn-Ag стабильных при длительном хранении и эксплуатации. Коэффициент растекания припоя свежесажженных покрытий $K_p=95,2$ %, контактное электросопротивление $-R_k=1,64$ мОм. Наилучшие функциональные

показатели были достигнуты при $i_k=1,0$ А/дм², частоте 400 Гц, эффективно воздействие ультразвука при интенсивности 0,75 Вт/см².

В четвертой главе представлены технологические рекомендации по электрохимическому осаждению паяемых Sn-Ag 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

1. Выбран состав электролита для формирования покрытий сплавом на основе олова и серебра под пайку, эффективный для замены покрытий олово-свинец. Методом вольтамперометрии изучены кинетические особенности процесса. Изучено влияние условий электролиза на соотношение металлов в сплавах и микроструктуру. Установлено, что осаждение на нестационарных режимах увеличивает предельный ток, изменяет процесс разряда ионов. При осаждении и на постоянном, и на импульсном токе с увеличением плотности тока количество серебра в осадке уменьшается. В исследуемом электролите серебро является более электроположительным компонентом. Установлена эффективность применения нестационарный электролиз для получения сплава, состав которого близок к эвтектическому, т.е. когда содержание серебра меньше 9 мас.%. Установлены закономерности электрохимического осаждения покрытий для электрических контактов сплавом на основе олова и серебра при совместном воздействии периодических токов и ультразвуковых колебаний. Оптимизированы условия формирования высококачественных контактных соединений двойным сплавом Sn-Ag стабильных при длительном хранении и эксплуатации. Коэффициент растекания припоя свежесозаженных покрытий изменяется в пределах $K_p=91,9-97,0\%$, контактное электросопротивление - $R_k=1,79-3,17$ мОм. Наилучшие функциональные показатели были достигнуты при $i_k=1,0$ А/дм², частоте 400 Гц, эффективно воздействие ультразвука при интенсивности 0,75 Вт/см².

2. В соответствии с требованиями к работе устройства и условиям эксплуатации, выбрана элементная база и собран экспериментальный макет силового модуля стабилизации импульсного тока и напряжения для программно-управляемого потенциостата, позволяющий формировать последовательность биполярных импульсов произвольной формы; исследованы режимы его работы.

3. Разработанные электрохимические материалы для электрических контактов могут быть использованы на предприятиях, выпускающих как электротехнические изделия, радиоэлектронную аппаратуру, так и изделия специального технологического назначения.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

1. Влияние условий электролиза на скорость осаждения и элементный состав покрытий сплавом олово-медь / Д.Ю. Гульпа и др. // Материалы докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии». – БГТУ, г. Минск, Республика Беларусь, 9–10 янв. 2020. – С. 261-264.

2. Разработка программно-управляемого устройства нестационарного электролиза / А.В. Левко и др. // Материалы докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии». – БГТУ, г. Минск, Республика Беларусь, 9–10 янв. 2020. – С. 404-408.

3. Оптимизация условий формирования покрытий сплавом олово-висмут / А.В. Левко и др. // Электронные системы и технологии: сборник тезисов докладов 56-ой научной конференция аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР, Минск, 18-20 мая 2020 г. – Минск : БГУИР, 2020. – С. 352-353.

4. Электрохимическое формирование тонкопленочных материалов для электрических контактов / И.И. Кузьмар и др. // Материалы докладов Международной юбилейной научно-практической конференции, посвященной 90-летию со дня образования Гомельского государственного университета имени Франциска Скорины. – ГГУ им. Ф. Скорины, г. Гомель, Республика Беларусь, 19–20 ноября 2020. – С. 117-120.

5. Влияние ультразвуковых колебаний на паяемость и коррозионную стойкость покрытий сплавом Sn-Ag / Д.Ю. Гульпа и др. // Материалы докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии». – БГТУ, г. Минск, Республика Беларусь, 19-21 января 2021. – С. 4-7.

6. Оптимизация условий формирования покрытий сплавом олово-висмут / А.В. Левко и др. // Электронные системы и технологии: сборник

тезисов докладов 57-ой научной конференция аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР, Минск, 19-23 апреля 2021 г. – Минск : БГУИР, 2021. – С. 155-157.

Библиотека БГУИР