

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ ОЛОВО–МЕДЬ–УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ АЛМАЗ

И. И. Кузьмар, Д. Ю. Гульпа, Л. К. Кушнер

Учреждение образования «Белорусский государственный
университет информатики и радиоэлектроники»,
г. Минск, kushner@bsuir.by

В работе представлены результаты исследования влияния частиц ультрадисперсного алмаза и параметров импульсного тока на кинетику электроосаждения сплавов на основе олова при формировании бессвинцовых паяемых покрытий. Установлено влияние УДА на катодную поляризацию, предельный ток, ток обмена, коэффициент переноса и параметры зародышеобразования.

Для паяемых материалов критична проблема окисления олова, сохранения смачивания покрытий припоем длительное время. На качество образующегося паяного шва влияет состав сплава, т. е. непосредственно олово и образующиеся интерметаллические соединения, обладающие хрупкостью, и топология образующихся осадков. Управлять структурой поверхности покрытий и, как следствие, функциональными свойствами возможно, изменяя технологические условия электроосаждения [1]. Перспективным представляется для повышения прочности паяных соединений, улучшения электрических свойств модифицировать электролиты для сплавообразования углеродными наночастицами (ультрадисперсный алмаз, фуллерен, фуллеренол, нанотрубки).

Установлено влияние импульсного тока на кинетику электроосаждения сплавов олово–медь и олово–медь–УДА.

При электроосаждении покрытий использован сульфатно-тиомочевинный электролит. Для формирования трехкомпонентного сплава магнитной мешалкой формировалась электролит-суспензия содержащая синтетический ультрадисперсный алмаз марки УДА-ВК. Кинетические закономерности процесса изучены методом вольтамперометрии с использованием импульсного потенциостата-гальваностата «ElinsP-45X» при линейной скорости развертки потенциала 5 мВ/с.

Потенциал рабочего электрода измерен относительно хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитан относительно стандартной водородной шкалы.

По поляризационным кривым, снятым в потенциодинамическом режиме, найден предельный ток. Значения тока обмена j_0 и коэффициента переноса α рассчитаны с использованием графического представления уравнений Тафеля. Рассчитан катодный выход по току (ВТ). Результаты исследований представлены на рис. 1 и 2 и в табл. 1 и 2.

Максимальное значение катодного выхода по току на импульсно-реверсированном токе наблюдается при частоте 90,9 Гц для двухкомпонентного и трехкомпонентного сплавов соответственно 76% и 74,2%. Снижение частоты приводит к увеличению выхода осадков по току.

Поляризационные кривые, полученные при различных режимах электролиза, представлены на рис. 2. Стационарный потенциал поверхности образца независимо от условий электролиза составлял $0,400 \pm 0,005$ В.

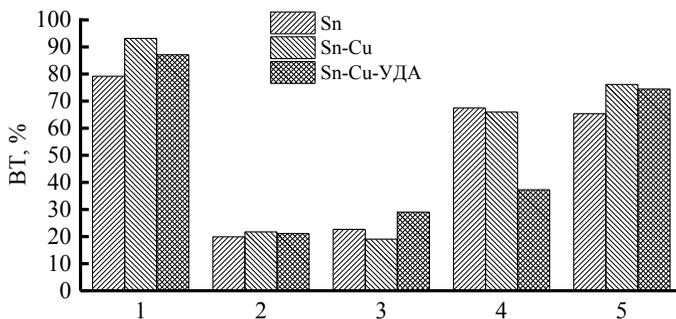


Рис. 1. Влияние режима электроосаждения на катодный выход по току: 1 – постоянный ток (ПТ), 2 – импульсный (ИТ), $\tau_{\text{импульса}} : \tau_{\text{паузы}} = 30:70$ мс, 3 – ИТ $\tau_{\text{импульса}} : \tau_{\text{паузы}} = 00:700$ мс, 4 – импульсно-реверсированный (РТ), $\tau_{\text{прямого импульса}} : \tau_{\text{обратного импульса}} = 10:1$ мс, 5 – РТ, $\tau_{\text{прямого импульса}} : \tau_{\text{обратного импульса}} = 100:10$ мс

Процесс электроосаждения сплава подчиняется законам смешанной кинетики. В составе электролитов присутствуют поверхностно-активные вещества, которые образуют пассивирующую пленку на поверхности катода. Для вольт-амперных характеристик характерно образование «плато», когда происходит рост потенциала электрода при значениях тока, близких к предельному. Значения предельного тока при формировании сплава выше, чем для чистого олова, и равны $3,2 \cdot 10^{-2}$ и $2,8 \cdot 10^{-2}$ А/см² соответственно. Введение частиц УДА-ВК повышает величину предельного тока до $5 \cdot 10^{-2}$ А/см².

Колебания потенциала катода при импульсном электролизе в более отрицательную и более положительную сторону позволяют управлять входом величины $E(t)$ в область значений потенциала нулевого заряда. Это дает возможность управлять адсорбцией/десорбцией ПАВ, а также катодной поляризацией и количеством олова и

меди в покрытии. Импульсный электролиз не изменяет механизм разряда ионов олова и меди в исследуемом электролите.

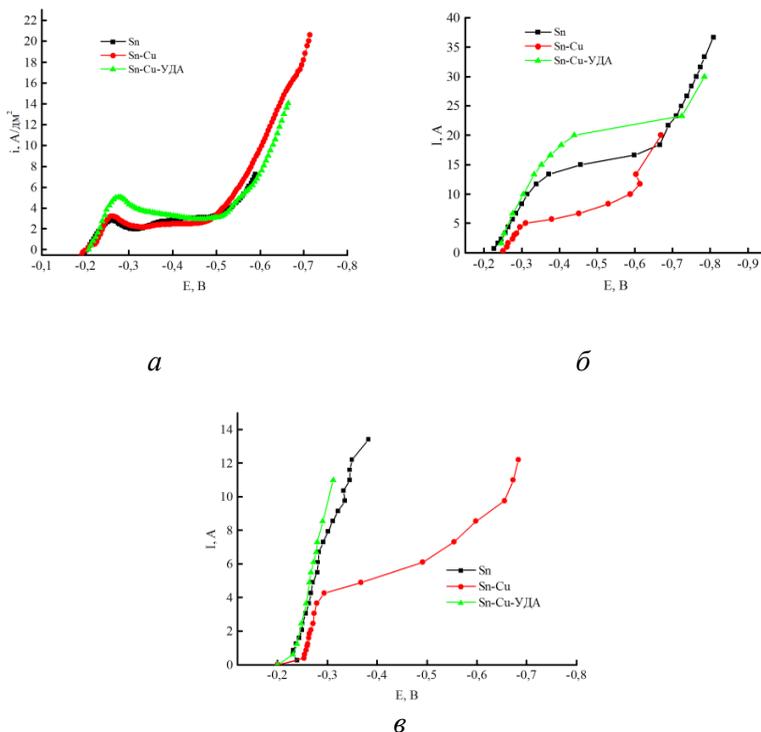


Рис. 2. Поляризационные кривые, полученные при различных условиях осаждения: *а* – постоянный ток, *б* – импульсный ток, *в* – реверсированный ток

Лимитирующей стадией в катодном процессе при импульсном электролизе, как и в случае с постоянным током, является скорость электрохимической реакции. Однако абсолютное значение скоростей электродных

реакций при импульсном электролизе выше, чем при стационарном режиме. Значение тока обмена увеличивается как для оловянных покрытий, так и для сплава олово–медь. Введение частиц УДА-ВК активизирует электродные процессы и влияет на симметричность катодных и анодных процессов. Ток обмена возрастает с увеличением частоты поляризирующего тока от 10 до 100 Гц при униполярном импульсном токе, но уменьшается при реверсированном.

Таблица 1

Кинетические характеристики процесса электроосаждения

Форма тока	Ток обмена, j_0 , А/см ²			Коэффициент переноса, α		
	Sn	Sn-Cu	Sn-Cu-УДА	Sn	Sn-Cu	Sn-Cu-УДА
ПТ	0,086	0,016	25,35	0,300	0,630	0,424
ИТ	0,264	0,231	12,33	0,320	0,371	0,431
РТ	0,182	0,679	15,8	0,488	0,430	0,648

Методом вольтамперометрии с использованием импульсного потенциостата-гальваностата «ElinsP-45X» сняты хронопотенциограммы, анализ которых позволил выделить данные для последующих вычислений энергии зародышеобразования E_3 , межфазной поверхностной энергии σ , скорости образования N и радиуса зародышей R_3 для исследуемых электролитов. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние условий электролиза на параметры зародышеобразования покрытий на основе олова

i , А/дм ²	олово – медь		олово – медь – ультрадисперсный алмаз	
	R_z , нм	N , м ⁻² с ⁻¹	R_z , нм	N , м ⁻² с ⁻¹
0,5	0,662	0,59	0,550	$1,87 \cdot 10^{16}$
1,0	0,620	143,12	0,536	$7,09 \cdot 10^{16}$
2,0	0,509	$2,53 \cdot 10^8$	0,516	$4,61 \cdot 10^{17}$
3,0	0,277	$3,23 \cdot 10^{21}$	0,499	$2,17 \cdot 10^{18}$
4,0	0,273	$5,56 \cdot 10^{21}$	0,481	$1,11 \cdot 10^{19}$
6,0	0,268	$1,14 \cdot 10^{21}$	0,448	$2,42 \cdot 10^{20}$
E_z , В	4,354		3,368	
$\bar{\sigma}$, Н/м	0,864		0,728	

Установлено, что частицы ультрадисперсного алмаза активируют поверхность и становятся центрами зародышеобразования, что приводит к снижению энергии нуклеации, изменению скорости образования зародышей и их размера.

Литература

1. Контактно-барьерные структуры субмикронной электроники; под ред. А. П. Достанко и В. Л. Ланина. - Минск: Бестпринт, 2021. – 270 с.