

ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТА ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПЛАВОМ ОЛОВО–МЕДЬ–УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ АЛМАЗ

**И. И. Кузьмар, Д. Ю. Гульпа, Л. К. Кушнер,
А. Ю. Бадьков, Г. А. Бразаускас**

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

В работе представлены результаты исследования влияния частиц ультрадисперсного алмаза на процесс формирования функциональных электрохимических покрытий на основе олова из сульфатно-тиомочевинного электролита. Установлены зависимости влияния состава электролита на кинетику, зародышеобразование и рост покрытий, скорость осаждения осадков, их способность к пайке, контактное электросопротивление.

При сборке изделий электронной промышленности широко используются паяемые покрытия сплавами на основе олова. Их качество во многом определяет надежность работы электронных приборов. Переход производства на бессвинцовые технологии ставит задачу разработки новых технологических процессов формирования покрытий для электрических контактов, обладающих стабильностью электрических свойств, высокой способностью к пайке, сохраняющейся длительное время. Кинетические закономерности процесса электроосаждения покрытий на основе олова изучены методом вольтамперометрии с использованием импульсного потенциостата-гальваностата «ElinsP-45X» при линейной

скорости развертки потенциала 5 мВ/с. Результаты исследований представлены на рис. 1–4 и в таблице.

Электроосаждение покрытий на основе олова подчиняется уравнениям смешанной кинетики [1]. На поляризационных кривых видны два участка предельных токов. Появление первого обусловлено активационной поляризацией, связанной с разрядом ионов, а второго – диффузионным перенапряжением, так как его величина изменяется при перемешивании.

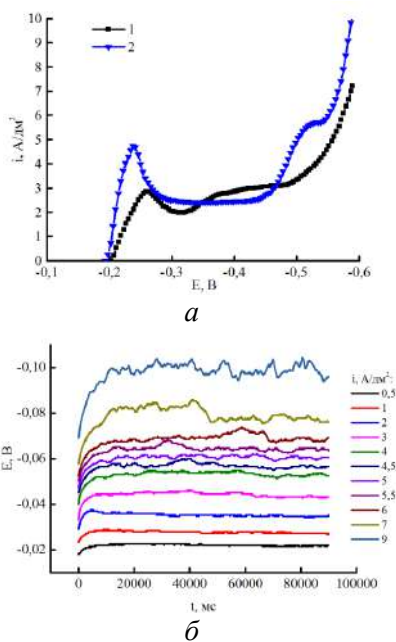


Рис. 1. Кинетические закономерности процесса осаждения покрытий оловом (*a*, кривая 1) и олово–медь–ультрадисперсный алмаз (*a*, кривая 2 и *б*), полученных при перемешивании электролита

В составе электролитов присутствуют ПАВ, которые, адсорбируясь на поверхности катода, способствуют образованию пассивирующей пленки, увеличению поляризации

электрода и возникновению «плато», в течение которого происходит рост потенциала электрода при значениях тока, близких к предельному току. Увеличение поляризации электрода в присутствии ПАВ объясняется уменьшением его активной поверхности в результате адсорбции и увеличением истинной плотности тока на свободных областях. В точке максимального потенциала часть электрода покрыта плотной пленкой молекул неонала АФ9-10 и наночастиц УДА (в случае осаждения из электролита-сuspension). Во время электролиза растущие области катода непрерывно меняются. Использование механического перемешивания электролита с помощью магнитной мешалки снимает диффузионные ограничения, уменьшает поляризацию катода и повышает предельный ток осаждения. В результате этого возможно осаждение сплава при больших плотностях тока, но покрытие имеет более крупнокристаллическую структуру в связи с тем, что скорость образования зародышей ниже скорости их роста.

При электроосаждении на постоянном токе с плотностью $i_{cp} = 1,0 \text{ A/дм}^2$ получен сплав с 0,55 мас.% углерода и 0,95 мас.% меди. Методом EDX-анализа получены карты распределения меди (рис. 2, *a*) и углерода (рис. 2, *б*) по поверхности покрытий сплава олово–медь–ультрадисперсный алмаз и по сколу (рис. 3). Частицы УДА выталкиваются от подложки растущим осадком и равномерно распределены по его поверхности. Медь растет «кучками» и сконцентрирована в приповерхностном слое.

При электроосаждении покрытий на постоянном токе на поверхности подложки возникают отдельные неоднородные по размерам кристаллиты. В процессе дальнейшего электролиза наблюдается линейный рост ранее появившихся кристаллитов и их слияние в более крупные, однородные по размеру образования. После полного заполнения подложки формируются крупные кластеры (рис. 4).

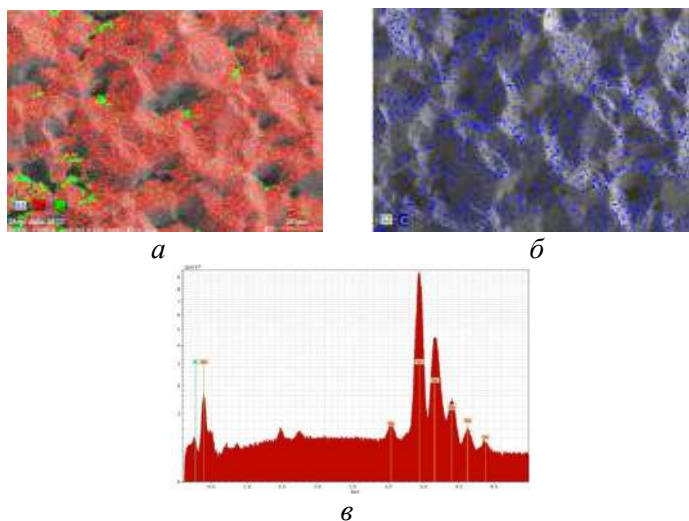


Рис. 2. Карты распределения элементов по поверхности (красным цветом – олово, зеленым – медь, синим – углерод) и состав покрытия сплава олово–медь–ультрадисперсный алмаз по результатам EDX анализа

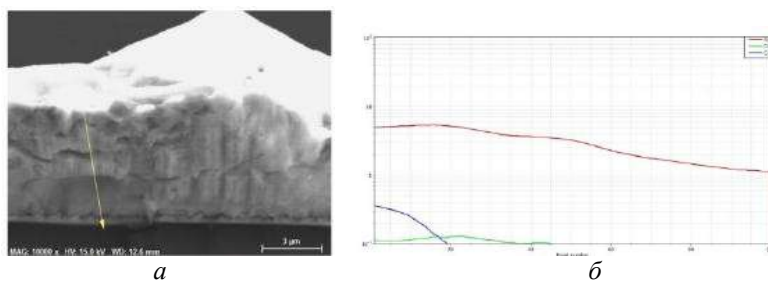


Рис. 3. Распределения элементов сплава по слою покрытия олово–медь–ультрадисперсный алмаз по результатам EDX-анализа

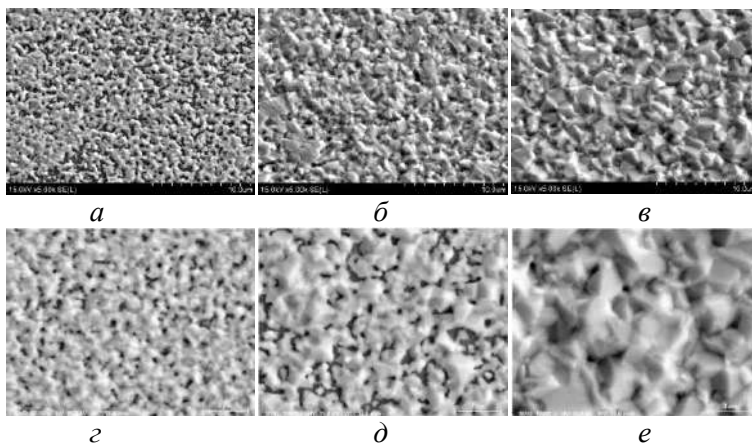


Рис. 4. Стадии роста покрытий оловом ($a - v$) и сплавом олово–медь–ультрадисперсный алмаз ($z - e$). Время осаждения, с: $a, z - 10$; $b, d - 30$; $v, e - 60$

Сплав олово–медь–углеродные частицы – сплав смешанного типа, представляющий собой сочетание механических смесей и твердых растворов, и он меняет свои физические свойства по смешанному закону. В таблице представлены зависимости выхода по току, скорости осаждения, контактного электросопротивления (R_1 – свежесозажденного, R_2 – после хранения) и коэффициента растекания припоя от плотности тока. С увеличением катодной плотности тока скорость электроосаждения увеличивается и для покрытий оловом и сплавом олово–медь и олово–медь–УДА. Способность к пайке сплава Sn–Cu–УДА лучше, чем у покрытий оловом и сплавом Sn–Cu, которая сохраняется после хранения.

Контактное электросопротивление сплава Sn–Cu–УДА выросло по сравнению с электросопротивлением оловянного покрытия от 1,47–1,87 мОм до 8,46–9,00 мОм, но относительное изменение после месяца хранения для оловянных покрытий 11,98 %, а для сплава 1,47 %.

Результаты исследования

Покрытие	i_k , / дм ²	ВТ, %	V, мкм/ мин	R, МОм			K_p , %
				R ₁	R ₂	ΔR	
Sn	1	109,81	0,555	1,47	3,00	1,53	93,27
	2	83,48	0,840	1,67	1,87	0,20	79,06
	3	79,83	1,210	1,87	3,8	1,93	79,47
Sn-Cu-УДА	1	100,00	0,538	8,46	8,73	0,27	93,87
	2	99,70	0,840	8,87	9,00	0,13	85,73
	3	71,40	1,112	9,00	9,20	0,20	61,13

Исследование выполнено в рамках задания 4.01 «Разработка процессов и оборудования для формирования функциональных электрохимических покрытий на основе меди и сплавов олова с улучшенными защитными и эксплуатационными свойствами методами программно-управляемого импульсного электролиза и ультразвукового стимулирования для применения в производстве радиоэлектронной аппаратуры» ГПНИ «Механика, металлургия, диагностика в машиностроении», подпрограмма «Гальванотехника», договора № Т22МВ-027 «Исследование процессов зародышеобразования при электроосаждении сплавов олова» Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (БРФФИ).

Литература

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