

УДК 621.357.7

В. К. ВАСИЛЕЦ, А. А. ХМЫЛЬ, Л. К. КУШНЕР, И. И. КУЗЬМАР

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА ОЛОВО–ВИСМУТ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь,
e-mail: kushner@bsuir.by*

Приведены результаты исследования кинетики процесса электроосаждения сплава олово–висмут при различных условиях электролиза (импульсный ток, воздействие ультразвуковых колебаний, перемешивание электролита). Показано влияние частоты и скважности импульсного тока, интенсивности ультразвуковых колебаний, перемешивания на ход катодных поляризационных кривых.

Ключевые слова: нестационарный электролиз, ультразвуковые колебания, покрытие сплавом олово–висмут, бессвинцовые технологии.

V. K. VASILETS, A. A. KHYMYL, L. K. KUSHNER, I. I. KUZMAR

EFFECT OF NON-STATIONARY ELECTROLYSIS MODES ON KINETICS OF THE FORMING PROCESS OF tin–BISMUTH ALLOY

*Belarussian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus,
e-mail: kushner@bsuir.by*

The results of kinetics research of Sn–Bi coatings deposition under different plating conditions (plating pulse and ultrasonic, stirring with a magnetic agitator), were demonstrated. It has been shown influence of frequency, pulse period-to-pulse duration ratio, ultrasonic strength, stirring on limiting diffusion current, range of cathodic potential.

Keywords: non-stationary electrolysis, ultrasonic, tin–bismuth alloy, lead-free technology.

Введение. В настоящее время одной из актуальных проблем радиоэлектроники остается разработка материалов под пайку, не содержащих свинец. Оловянно-свинцовые припои и покрытия являются особо вредными и экологически опасными для человека, их утилизация требует больших финансовых затрат. В соответствии с международной директивой RoHS с 2006 г. в Евросоюзе запрещено в законодательном порядке применение ряда опасных материалов, в том числе свинца в изделиях, используемых в производстве радиоэлектронной аппаратуры [1]. Переход на бессвинцовые технологии – достаточно сложная научная и техническая задача. Изменение в связи с этим температурной нагрузки при сборке требует смены не только припоев, но и флюсов, базовых материалов, обновления технологического оборудования. Необходимо проведение испытаний бессвинцовых паяных соединений на прочность, коррозионную стойкость, совместимость с другими материалами. В настоящий момент в данной области не предложено полноценной замены оловянно-свинцовым припоям и покрытиям под пайку. Что касается чистого олова, то многие полупроводниковые компании не приняли его в качестве электрохимического покрытия под пайку из-за склонности к образованию «усов». Данную проблему можно частично решить созданием гальванического сплава на основе олова. Согласно литературным данным, одним из наиболее перспективных легирующих компонентов при электроосаждении покрытий под пайку на основе олова является висмут при его содержании в сплаве до 2% [2–4]. В этой сфере большое внимание уделяется проблемам сохранения способности к пайке таких покрытий при длительном хранении, их коррозионной стойкости и стабильности электрофизических свойств.

Как показал анализ отечественных и зарубежных литературных источников, одним из методов получения высококачественных гальванических покрытий является способ, основанный на изменении электрического режима питания ванны во время электролиза (нестационарный элек-

тролиз) [5–7]. Появляется возможность в широких пределах регулировать качество получаемых систем металлизации, изменяя ток по определенным программам. В этом случае по сравнению с электролизом на постоянном токе нарушается обычный процесс образования и роста кристаллов, происходит периодическое перераспределение центров кристаллизации и растущих граней кристалла, что приводит к изменению структуры катодного осадка и его свойств. Помимо нестационарного электролиза широко применяются методы механической активации процессов электроосаждения металлов, а также формирования тонких пленок при воздействии на процесс ультразвуковых колебаний (УЗК).

Для обоснования использования нестационарного электролиза и УЗК при нанесении покрытий сплавом олово–висмут с требуемыми эксплуатационными свойствами необходимо всесторонне исследовать кинетику электродных процессов, выяснить механизм и основные закономерности их протекания, установить взаимосвязь между условиями электролиза и свойствами получаемых покрытий [8].

Цель настоящей работы – изучение быстропротекающих электрохимических процессов на границе электрод–электролит методом вольтамперометрии при нестационарном электролизе и воздействии УЗК.

Методика эксперимента. Осаждение металла при импульсном электролизе протекает при непрерывном варьировании во времени электродного потенциала $E(t)$. Суммарное изменение поляризации катода во времени можно представить как некоторый средний уровень, относительно которого происходят колебания от E_{\min} до E_{\max} . В данной работе исследование кинетических закономерностей проводилось путем регистрации электродных потенциалов при различных параметрах поляризующего тока и условиях осаждения. Для снятия катодных поляризационных кривых (КПК) в нестационарных условиях одновременно регистрировались минимальное E_{\min} и максимальное E_{\max} значения катодного потенциала с помощью оборудования и методики, разработанных в Белорусском государственном университете информатики и радиоэлектроники [9–11]. Значения потенциалов измерялись относительно хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитывались в соответствии с нормальной водородной шкалой, а полученные значения силы тока пересчитывались на плотность тока (анод нерастворимый платиновый).

Исследования проводили в электролите следующего состава: олово серно-кислое SnSO_4 (50 г/л); висмут азотнокислый $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (1,4 г/л); кислота серная H_2SO_4 (125 г/л); антиоксидантная добавка ЦКН-32 (2 г/л). В качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) использовали неонол АФ-9-10 (2–8 г/л); температура электролита 18–25 °С. Для приготовления раствора применяли реактивы марки «ч. д. а.» и дистиллированную воду. Для изучения кинетики в нестационарных условиях использовали высокочастотный источник питания гальванической ванны импульсно-реверсным током ИП 15-5 в комплекте с управляющей ЭВМ; цифровой осциллограф RIGOL DS1052E; ванну с генератором УЗК; магнитную мешалку RH basic 2 IKAMAG.

Результаты и их обсуждение. Заметное влияние импульсного тока на структуру и физико-механические свойства покрытий обусловлено процессами, происходящими в паузе, а также высокими мгновенными значениями амплитуды тока во время действия прямого импульса. При варьировании длительности импульса и паузы становится возможным воздействие на расстояние от электрода фронта диффузии разряжающихся ионов. Крутой передний фронт импульсов обуславливает возрастание электродного потенциала до максимального значения, вследствие чего обедняется слой электролита возле стремительно растущего кристалла и процесс осаждения начинается на тех участках поверхности катода, где концентрация ионов выше. Такое перераспределение линий тока способствует получению мелкокристаллических и плотных осадков. Крутой спад импульсов приводит к росту размаха колебаний потенциала, что сопровождается уменьшением величины выхода металла по току [12]. Необходимо отметить, что при импульсном электролизе помимо фарадеевской составляющей тока в каждом импульсе появляется составляющая тока, обусловленная перезарядом емкости двойного электрического слоя вокруг электрода. Емкостный характер нагрузки может вызывать искажения формы кривой катодного потенциала по сравнению с формой поляризующего тока (рис. 1).

Колебания потенциала катода при импульсном электролизе позволяют управлять входом величины $E(t)$ в область значений потенциала нулевого заряда. Это дает возможность контролиро-

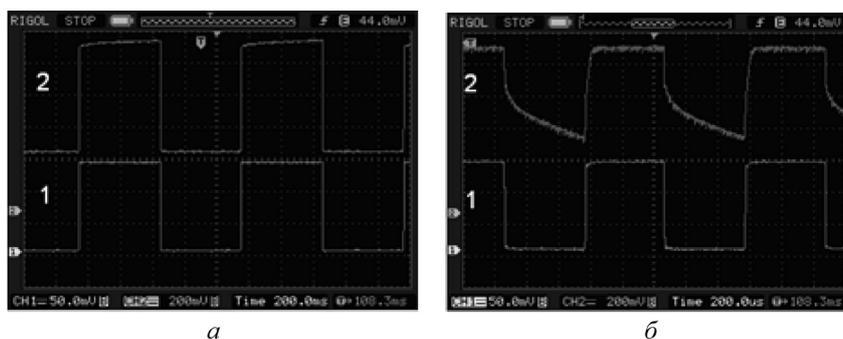


Рис. 1. Временные изменения поляризации катодов при электролизе импульсным током прямоугольной формы (1 – поляризующий ток; 2 – катодный потенциал); а – $f = 1$ Гц, $i_{cp} = 7$ А/дм², $q = 2$, механическое перемешивание; б – $f = 1000$ Гц, $i_{cp} = 7$ А/дм², $q = 2$ механическое перемешивание

вать адсорбцию/десорбцию ПАВ, а также катодную поляризацию и количество олова и висмута в покрытии. В данном случае стационарный потенциал сплава олово–висмут более электроположительный, чем потенциал нулевого заряда. Поэтому плотный адсорбционный слой существует на поверхности электрода только при мощных и длительных импульсах, когда величина катодного потенциала равна или превышает значение потенциала нулевого заряда. В паузах импульса тока, когда потенциал катода снижается вплоть до стационарного значения, происходит полная десорбция ПАВ. Если за дальнейший ход импульса тока адсорбционная пленка не успевает сформироваться полностью, то разряд ионов металла происходит через неполный адсорбционный слой. Это приводит к деполяризации катода и образованию некачественного осадка [6].

С увеличением скважности поляризующего тока происходят уменьшение длительности импульса и рост длительности паузы тока. При более высоких скважностях при одном и том же значении амплитудной плотности тока концентрация ионов металлов в диффузионном слое изменится на меньшую величину, следовательно, значение E_{max} снизится (рис. 2). Величина второго предельного тока значительно возрастает. На частоте $f = 1$ Гц при скважностях q , равных 5 и 10, наблюдается появление площадки третьего предельного тока (рис. 2, а, кривые 4', 5').

Установленный характер изменения значений потенциала можно объяснить тем, что с ростом частоты поляризующего тока происходят уменьшения длительности импульса и паузы (от миллисекунд до микросекунд). При сокращении времени действия импульса при одном и том же значении амплитудной плотности тока концентрация ионов металлов в диффузионном слое изменится на меньшую величину. К тому же короткая пауза и инерционность процесса не позволяют компенсировать убыль ионов в прикатодном диффузионном слое так же быстро, как при низких частотах. В результате это приводит к замедлению роста катодного потенциала при высоких частотах в сравнении с низкими при одних и тех же значениях амплитудной плотности тока. Таким образом, при частоте $f = 1000$ Гц наблюдается деполяризация процесса. Площадка

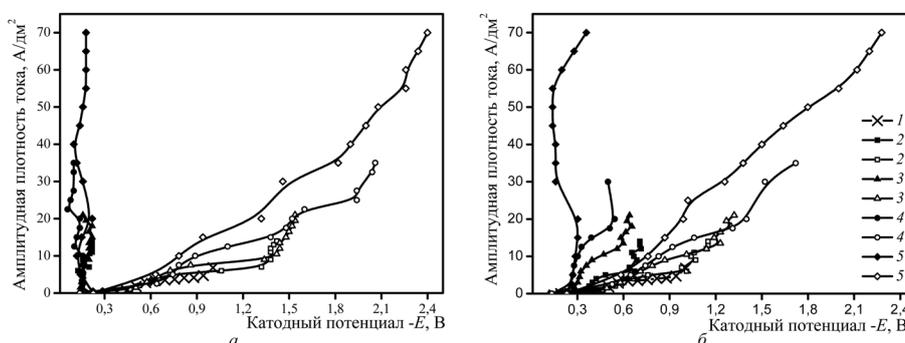


Рис. 2. Влияние скважности и частоты тока на ход поляризационных характеристик при электроосаждении сплава олово–висмут (а – $f = 1$ Гц; б – $f = 1000$ Гц); 1 – постоянный ток; 2 – импульсный ток, $q = 2$, $i(E_{min})$; 2' – $i(E_{max})$; 3 – импульсный ток, $q = 3$, $i(E_{min})$; 3' – $i(E_{max})$; 4 – импульсный ток, $q = 5$, $i(E_{min})$; 4' – $i(E_{max})$; 5 – импульсный ток, $q = 10$, $i(E_{min})$; 5' – $i(E_{max})$

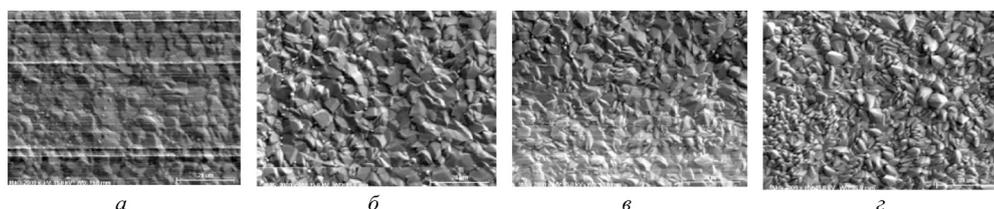


Рис. 3. Структура покрытий сплавом олово–висмут, полученных на импульсном токе ($f = 1000$ Гц, $i_{cp} = 2$ А/дм²); $a - q = 10$; б - $q = 5$; в - $q = 3$; г - $q = 2$

второго предельного тока становится уже, а площадка третьего предельного тока, наблюдаемого при высоких скважностях тока на низкой частоте, исчезает.

На рис. 3 в качестве иллюстрации влияния длительностей импульса и паузы представлена структура покрытия, полученного при электролизе с использованием импульсного тока высокой частоты (1000 Гц). При высокой скважности импульсов наблюдается тангенциальный рост слоев с сохранением устойчивости плоских граней и ребер (рис. 3, а, б). С сокращением паузы и увеличением длительности импульса наблюдаются потеря устойчивости планарного роста граней кристаллов и формирование иглообразных кристаллов (рис. 3, в, г).

Всему вышесказанному не противоречат данные, представленные на рис. 4, а, б, отражающие влияние частоты импульсного тока на КПК при электроосаждении сплава олово–висмут. Как следует из рисунка, при повышении частоты от 1 до 1000 Гц наблюдается снижение катодной поляризации, величина второго предельного тока повышается. Снижение частоты приводит к уменьшению реактивной проводимости электрода и емкостного тока, при этом фарадеевская составляющая возрастает. В результате растут E_{max} и размах ($E_{max} - E_{min}$) колебаний. При частоте 1000 Гц во время паузы, длительность которой составляет микросекунды, значение потенциала не возвращается к равновесному, за счет чего кривая минимума E_{min} существенно смещается в более электроотрицательную сторону (кривая 4).

Как видно из приведенных результатов, на поляризационных кривых выделяются два, а при более высоких скважностях тока при работе на высоких амплитудных плотностях тока – три участка предельных токов. Для исследования природы предельных токов проведены эксперименты с перемешиванием электролита. Полученные результаты показали, что величина площадки первого предельного тока не меняется с перемешиванием электролита (рис. 5), т. е. ее появление обуславливается активационной поляризацией, связанной с разрядом ионов, а возникновение площадок второго и третьего предельных токов – ограничениями транспортировки частиц к поверхности катода (диффузионным перенапряжением), так как их величина изменяется при перемешивании.

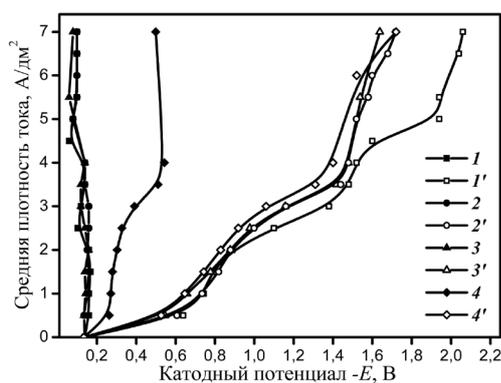


Рис. 4. Влияние частоты на КПК при электроосаждении сплава олово–висмут ($q = 5$); 1 – импульсный ток, $f = 1$ Гц, $i(E_{min})$; 1' – $i(E_{max})$; 2 – импульсный ток, $f = 10$ Гц, $i(E_{min})$; 2' – $i(E_{max})$; 3 – импульсный ток, $f = 100$ Гц, $i(E_{min})$; 3' – $i(E_{max})$; 4 – импульсный ток, $f = 1000$ Гц, $i(E_{min})$; 4' – $i(E_{max})$

Использование механического перемешивания электролита с помощью магнитной мешалки снимает диффузионные ограничения, уменьшает поляризацию катода. В результате возможно осаждение сплава олово–висмут при больших плотностях тока, но полученное покрытие имеет более крупнокристаллическую структуру. Необходимо отметить, что отсутствие второго предельного тока приводит также к снижению содержания висмута по сравнению с обычными условиями осаждения сплава, что влияет на свойства покрытий.

Анализ поляризационных кривых, приведенных на рис. 5, показывает, что при меньших скважностях величина предельного тока ниже, чем при высоких скважностях (процесс без перемешивания). При интенсивном перемешивании электролита кривые, сформированные на частоте 1 Гц на разных скважностях, практически совпадают. Та же картина наблюдается

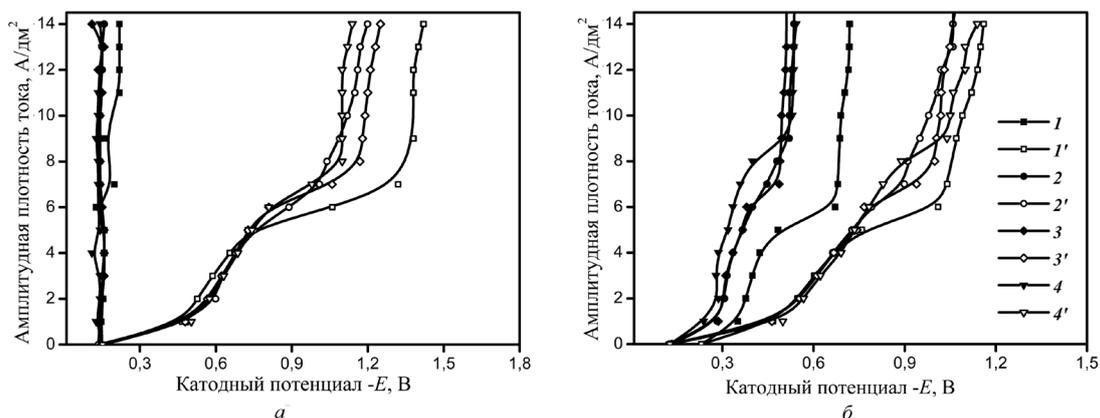


Рис. 5. Влияние механического перемешивания электролита на катодную поляризацию при электроосаждении сплава олово–висмут импульсным током ($a - 1$ Гц; $b - 1000$ Гц); $1 - q = 2, i(E_{\min})$, с перемешиванием; $1' - i(E_{\min})$; $2 - q = 2, i(E_{\min})$, без перемешивания; $2' - i(E_{\max})$; $3 - q = 5, i(E_{\min})$, с перемешиванием; $3' - i(E_{\max})$; $4 - q = 5, i(E_{\min})$, без перемешивания; $4' - i(E_{\max})$

и на более высокой частоте (1000 Гц). Таким образом, механическое перемешивание имеет преимущественное влияние на кинетику электродного процесса по сравнению с варьированием параметров импульсного электролиза. Вместе с тем это воздействие приводит к существенному повышению скорости окисления ионов Sn^{2+} в объеме сернокислого электролита, что негативно отражается на его сроке эксплуатации. Кроме того, при металлизации отверстий с высоким аспектным отношением перемешивание может играть отрицательную роль, способствуя закрытию устья отверстия в самом начале процесса осаждения.

Для исследования кинетических закономерностей электроосаждения при совместном использовании импульсного электролиза и УЗК проведены эксперименты с применением ультразвуковой ванны (частота УЗК 38 кГц, мощность акустическая 15 Вт, мощность потребляемая 40 Вт, интенсивность до 2,1 Вт/см²). КПК были сняты при следующих параметрах импульсного тока: частота 1 и 1000 Гц; скважность 2; интенсивность УЗК 0,58, 0,90, 2,10 Вт/см². Полученные результаты показали, что с применением УЗК при формировании покрытий сплавом олово–висмут импульсным током повышается величина второго предельного тока во всем исследуемом диапазоне интенсивностей ультразвука, что позволяет проводить электролиз при более высоких плотностях тока и тем самым интенсифицировать процесс (рис. 6). Стационарный потенциал смещается в сторону более электроположительных значений.

УЗК при электроосаждении импульсным током высокой частоты (рис. 6, б) заметно влияют на кривые $i(E_{\min})$. Во всем диапазоне исследуемых амплитудных плотностей тока отмечается значительное смещение кривых $i(E_{\min})$ в более электроположительную сторону (при 3 А/дм² на

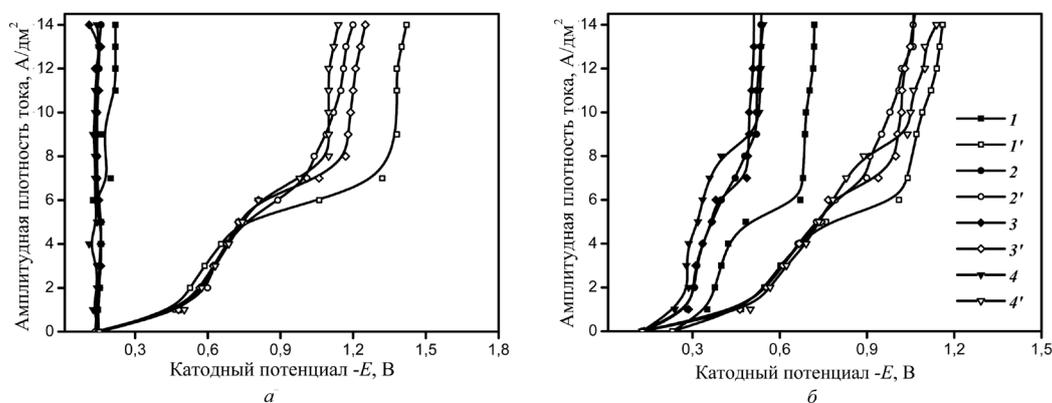


Рис. 6. Влияние ультразвуковых колебаний на КПК при электроосаждении сплава олово–висмут импульсным током ($a - f = 1$ Гц, $q = 2$; $b - f = 1000$ Гц, $q = 2$); $1 -$ без УЗК, $i(E_{\min})$; $1' - i(E_{\max})$; $2 -$ УЗК, $I = 0,58$, Вт/см², $i(E_{\min})$; $2' - i(E_{\max})$; $3 -$ УЗК, $I = 0,90$ Вт/см², $i(E_{\min})$; $3' - i(E_{\max})$; $4 -$ УЗК, $I = 2,10$ Вт/см², $i(E_{\min})$; $4' - i(E_{\max})$

80 мВ, при 6 А/дм² на 339 мВ). До значения плотности тока 6 А/дм² поляризационные кривые, полученные при воздействии УЗК различной интенсивности, практически совпадают. Кроме того, до 4 А/дм² КПК $i(E_{\max})$, полученные при воздействии ультразвука различной интенсивности, совпадают и с поляризационными кривыми, сформированными без воздействия УЗК. На низкой частоте (1 Гц) импульсного тока поляризационные характеристики $i(E_{\max})$ также совпадают при амплитудной плотности тока до 5 А/дм², а характеристики $i(E_{\min})$ – при всех значениях плотности тока (рис. 6, а). С ростом интенсивности УЗК площадка предельного тока уменьшается, форма КПК постепенно сглаживается.

Приведенной закономерности не соответствует КПК, полученная при воздействии УЗК интенсивностью 0,58 Вт/см². Аналогичное поведение катодных поляризационных кривых при той же интенсивности ультразвука отмечено в [12] при исследовании кинетики электроосаждения покрытий сплавом олово–висмут на постоянном токе при воздействии УЗК.

Заключение. Установлена взаимосвязь между условиями процесса электроосаждения сплава олово–висмут и характером его катодной поляризации. Показано, что импульсный электролиз не изменяет механизм разряда ионов олова и висмута в сернокислом электролите. Лимитирующая стадия в катодном процессе, как и при электролизе на постоянном токе, обусловлена скоростью электрохимической реакции. Однако абсолютные значения скоростей электродных реакций при импульсном электролизе выше, чем при стационарном режиме. Анализ КПК демонстрирует, что область катодных плотностей тока в импульсе, при которых покрытия сплавом олово–висмут получают хорошего качества, при скважности $q = 2$ составляет 1–5 А/дм² (при более высокой скважности до 10 А/дм²), с применением УЗК – 1–8 А/дм².

Использование полученных экспериментальных результатов позволяет обоснованно выбрать оптимальный режим получения покрытий сплавом олово–висмут, а также многослойных покрытий с заданными эксплуатационными свойствами.

Список использованной литературы

1. Медведев, А. Форум по бессвинцовым технологиям пайки / А. Медведев, А. Новиков // Технологии в электронной промышленности. – 2007. – № 4. – С. 48–54.
2. Вячеславов, П. М. Электролитическое осаждение сплавов / П. М. Вячеславов. – Л.: Машиностроение, 1977. – 38 с.
3. Heong, C. Y. Effects of Sn Concentration and Current Density on Sn-Bi Electrodeposition in Additive Free Plating Bath / Chiew Ying Heong [et. al] // 4th Asia Symposium on Quality Electronic Design. – 2012. – P. 286–291.
4. Electrolyte media for the depositing of tin alloys and methods for the depositing of tin alloys: пат. US2007/7309411 B2. PCT/GB2002/001044 / Roderick D. Herdman, Trevor Pearson; заяв. 13.03.2002, опубликовано 18.12.2007.
5. Puipe, Jean-Claude Theory and practice of pulse plating / Jean-Claude Puipe, Frank Leaman // American electroplaters and surface finishers society. – Florida, USA. – 1986.
6. Импульсный электролиз / Н. А. Костин [и др.]. – Киев: Наук. думка, 1989. – 168 с.
7. Pulse Electroplating of Sn-Bi Alloys on Micropatterned Electrodes for Lead-Free Solder Bumping / Yi-Da Tsai [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2012. – P. 108–113.
8. Антропов, Л. И. Теоретическая электрохимия: Учеб. для хим.-технолог. спец. Вузов / Л. И. Антропов – М.: Высш. шк., 1984. – 512 с.
9. Разработать и изготовить экспериментальный образец программно-управляемого источника импульсного тока и опытный образец программно-управляемого источника импульсного тока с расширенными функциональными возможностями: отчет о НИР / БГУИР; рук. А. М. Гиро; исполн. А. А. Глушков [и др.]. – Минск, 2013. – 32 с. – Библиогр.: С. 24–28. – № ГР 2120391.
10. Дежкунов, Н. В. Оборудование для ультразвуковой интенсификации гальванических техпроцессов / Н. В. Дежкунов [и др.] // Материалы 3-го Республиканского научно-технического семинара «Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий», Минск, 5–6 декабря 2013 г. – Минск: БГТУ, 2013. – С. 82–85.
11. Хмыль, А. А. Формирование тонкопленочных систем металлизации в нестационарных условиях электролиза.: дисс. ... д-ра. техн. наук: 05.27.06. / А. А. Хмыль. – Минск, 2001. – 607 с.
12. Василец, В. К. Влияние ультразвуковых колебаний на кинетику процесса электроосаждения и структуру сплавом олово–висмут / В. К. Василец [и др.] // Докл. БГУИР. – 2015. – № 5(91). – С. 12–18.

Поступила в редакцию 06.07.2015