

Воробьева Т.Н., проф., д-р хим. наук  
(НИИ ФХП БГУ, г. Минск)  
Врублевская О.Н., доц., канд. хим. наук  
(НИИ ФХП БГУ, г. Минск)  
Галуза М.Г. (БГУ, г. Минск)  
Васюхнов С.А. (БГУ, г. Минск)

### **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СПЛАВА Sn-Cu ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА В АММИАЧНО- ПИРОФОСФАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ**

Сплав эвтектического состава Sn-0,7Cu (масс. %), содержащий фазы  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\beta\text{-Sn}$  ( $T_{\text{пл}} 227^\circ\text{C}$ ) в виде покрытий или порошка в составе паст используют для сборки изделий электронной техники. Для изготовления паст требуются олово и медь высокой степени чистоты, а также, флюс (от 5 до 15 масс.%), который в процессе пайки может быть источником различных газов, например,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  и др., ухудшающих качество соединительного шва. Локальное нанесение под пайку покрытий из сплава Sn-Cu путем одновременного электрохимического восстановления Sn(II) и Cu(II) из водных растворов – более дешевый метод, в котором не требуется использование флюсов. Его промышленное использование сдерживается трудностями обеспечения соотношения металлов и фазового состава сплава, соответствующих эвтектике.

Стандартные электродные потенциалы олова и меди сильно различаются:  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = 0,34 \text{ В}$ ,  $E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0) = -0,136 \text{ В}$ . Медь восстанавливается преимущественно, и для повышения доли олова в сплаве требуется сближение значений электродных потенциалов металлов, например, путем введения в раствор лигандов для образования комплексных соединений. Большими проблемами являются также гидролиз соединений Sn(II) и восстановление Cu(II) оловом(II) в объеме раствора. Частично эти проблемы можно решить, используя для осаждения сплава Sn-Cu пирофосфатные электролиты с pH 9,0–10,5. К сожалению, они характеризуются невысокой стабильностью, а содержание олова в покрытиях не достигает соответствующего составу эвтектики.

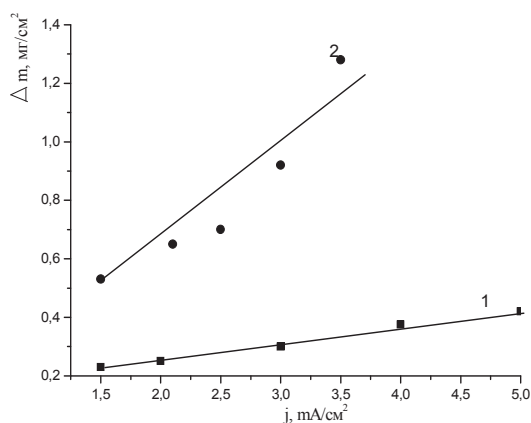
Для приготовления стабильного электролита авторы данной статьи предложили использовать аммиачно-пирофосфатный раствор, в котором по данным [1] образуются смешанные комплексные соединения  $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{NH}_3)]^{2-}$  или  $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{NH}_3)_2]^{2-}$ .

Цель работы – определение возможности и условий электрохимического осаждения сплава Sn-Cu эвтектического состава из аммиачно-

пирофосфатного раствора, определение скорости роста покрытий, выхода металлов по току, влияния добавки аммиака в электролит, плотности тока на элементный и фазовый состав сплава, а также термическое поведение сплава с целью его использования для пайки.

Составы электролитов близки к рекомендуемым в работе [2]. В состав пирофосфатного раствора № 1 входили, моль/дм<sup>3</sup>: SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O – 0,04; CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O – 0,004; K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – 0,60; HCl (37,5 %) – 0,01; pH 9,41. При приготовлении аммиачно-пирофосфатного электролита № 2 в раствор № 1 добавляли NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (26 %) – 0,03 моль/дм<sup>3</sup>, pH 10,40. Электросажение проводили при 20 ± 2 °С на медной фольге с покрытием Ni–P толщиной 4 мкм. Для изучения закономерностей формирования покрытий и их состава использовали методы гравиметрии, рентгенофазового анализа (РФА, рентгеновский дифрактометр ДРОН-3.0, CuK<sub>α</sub>), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК, NETZSCHSTA 449 C), циклической вольтамперометрии (ЦВА, потенциостат ПИ-50-1.1 с трехэлектродной ячейкой и платиновым вспомогательным электродом, хлорсеребряным электродом сравнения, рабочим электродом (S<sub>р.э.</sub> = 1 см<sup>2</sup>) из медной фольги с покрытием Ni–P толщиной 4 мкм; скорость развертки потенциала 10 мВ/с).

Электролит № 2, содержащий аммиак, стабилен до двух месяцев, стабильность раствора № 1 не превышает месяца. На рисунке 1 и в таблице приведены экспериментальные данные о зависимости массы покрытий из сплава Sn–Cu, их элементного состава и суммарного выхода металлов от плотности тока.



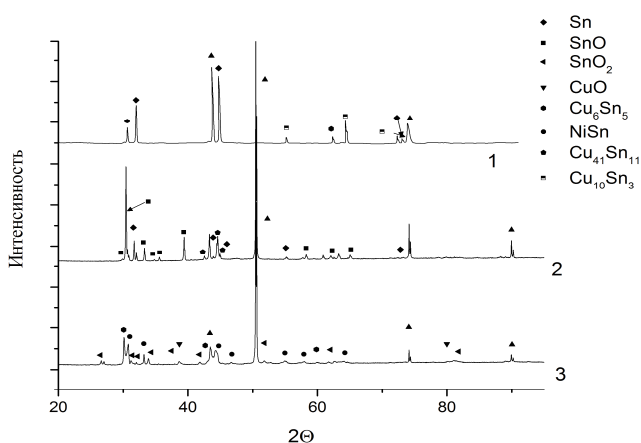
**Рисунок 1 – Зависимость изменения массы покрытий Sn–Cu в растворах № 1 и № 2 от плотности тока при длительности осаждения 10 мин – кривые 1 и 2 соответственно**

**Таблица 1 – Зависимость элементного состава покрытий Sn–Cu и суммарного выхода металлов по току (ΣВТ) от плотности тока (j) (длительность осаждения покрытий 10 и 60 мин\*)**

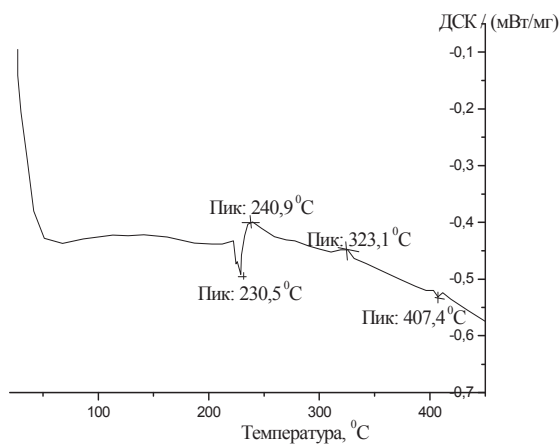
| $j$ ,<br>мА/см <sup>2</sup> | $\omega(\text{Sn})$ ,<br>масс. % | $\omega(\text{Cu})$ ,<br>масс. % | $\Sigma\text{ВТ}$ , % |
|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| Электролит № 1              |                                  |                                  |                       |
| 2,0                         | 91,8±2,8                         | 8,2±0,2                          | 26,0                  |
| Электролит № 2              |                                  |                                  |                       |
| 1,5                         | 97,9±2,9                         | 2,1±0,2                          | 88,5                  |
| 2,5                         | 98,5±3,0                         | 1,5±0,2                          | 86,5                  |
| 3,5                         | 97,5±2,9                         | 2,5±0,2                          | 87,0                  |
| 2,5*                        | 99,1±2,6                         | 0,9±0,2                          | 61,0                  |

В электролитах № 1 и № 2 в диапазоне плотностей тока от 1,5 до 5,0 мА/см<sup>2</sup> формируются матовые, равномерные по цвету покрытия с хорошей адгезией к подложке. Введение в электролит аммиака увеличивает содержание олова в сплаве от 91,6 до 98,5–99,1 масс.% и скорость роста покрытий от 1,2 мкм/ч при  $j = 2,0$  мА/см<sup>2</sup> из раствора № 1 до 4,1–6,2 мкм/ч при  $j = 1,5$ –2,5 мА/см<sup>2</sup> из раствора № 2. В три и более раз возрастает  $\Sigma BT$ . С ростом толщины покрытий доля олова в сплаве немного возрастает от 98,5 до 99,1 масс. % при  $j = 2,5$  мА/см<sup>2</sup>.

Из рентгенограммы сплава, содержащего ~99,1 масс.% олова (рис. 2), следует, что в состав свежеполученных покрытий входят фазы  $\beta$ -Sn, Cu<sub>10</sub>Sn<sub>3</sub>, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. После термообработки сплава при 250 °С на воздухе покрытия включают кристаллические фазы  $\beta$ -Sn, SnO, Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub>, следы Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. После термообработки при 450 °С в покрытиях идентифицированы фазы SnO<sub>2</sub>, Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub>, NiSn, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. Появление в результате термообработки оксидов олова(II и IV) обусловлено окислением олова кислородом воздуха, а формирование фазы NiSn – результат встречной диффузии атомов олова из покрытия и никеля из подслоя Ni-P.



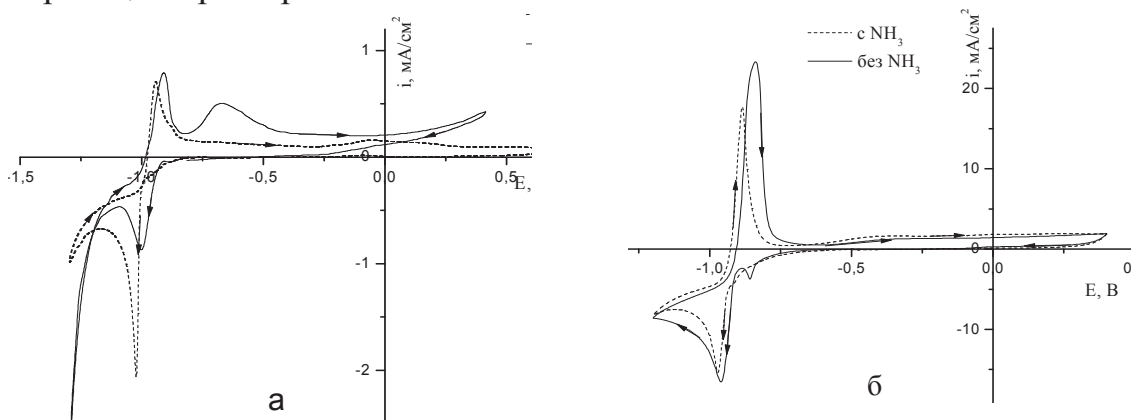
**1 – исходный сплав;  
2 и 3 – после термообработки  
при 250 и 450 °С,  
соответственно**  
**Рисунок 2 – Рентгенограммы  
покрытий Sn–Cu толщиной 4,6  
мкм, полученных из электроли-  
та № 2 при  $j = 2,5$  мА/см<sup>2</sup>,  $\omega(\text{Sn}) =$   
99,1 масс.%**



**Рисунок 3 – Данные термиче-  
ского анализа покрытий Sn–Cu  
толщиной 4,6 мкм,  
полученных из электролита № 2  
при  $j = 2,5$  мА/см<sup>2</sup>,  
 $\omega(\text{Sn}) = 99,1$  масс.%**

На ДСК-кривой сплава с содержанием олова 99,1 масс. % в области температур 227,5–227 °С имеется уширенный эндотермический пик (рис. 3): плечо при 227,5 °С соответствует температуре плавления эвтектики, вершина пика при 230,5 °С близка к температуре плавления олова 231,9 °С, т.е. в составе сплава имеется как эвтектика, так и фаза олова.

На рис. 4 приведены ЦВА-кривые, демонстрирующие поведение медного электрода с покрытием Ni–P в растворах № 1 и № 2 полного состава, а также в растворах в отсутствие ионов Cu(II). Данные показывают, что при наличии в электролите ионов  $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{NH}_3)]^{2-}$  или  $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{NH}_3)_2]^{2-}$  восстановление Sn(II) и совместно ионов Cu(II) и Sn(II) начинается при потенциалах на 15–25 мВ менее отрицательных по сравнению с потенциалами в отсутствие в электролите аммиака. Плотность катодного тока восстановления Sn(II) при введении в раствор аммиака возрастает. Катодный ток восстановления Cu(II) в отсутствие Sn(II) близок к нулю вплоть до начала восстановления водорода, которое наблюдается при потенциале менее –1,2 В. Плотность катодного тока, соответствующего совместному восстановлению ионов Cu(II) и Sn(II), при потенциале –1,0 В в 8 раз больше, чем плотность тока восстановления индивидуального олова, что свидетельствует об эффекте деполаризации при образовании сплава.



**Рисунок 4 –ЦВА-кривые, демонстрирующие поведение медного электрода с никелевым покрытием в растворах № 1 и № 2 в отсутствие ионов Cu(II) – а, или полного состава – б**

Предложен состав аммиачно-пирофосфатного электролита, содержащего комплексы  $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{NH}_3)]^{2-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{NH}_3)_2]^{2-}$  и обеспечивающего электрохимическое осаждение покрытий из сплава Sn–Cu, близкого по составу к эвтектике (99,1 масс. % Sn, фазы  $\beta$ -Sn,  $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ), со скоростью 4,6 мкм/ч и суммарным выходом металлов по току 61 %. Электроосаждение сплава происходит с эффектом деполаризации выделения как олова, так и меди.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Watters, J. I. Spectrometric investigation of the mixed complex formed by copper ions with both ammonia and pyrophosphate ions in aqueous solutions / J. I. Watters, J. Mason, A. Aaron // J. Am. Chem. Soc., 1953. V. 75 (21). P. 5212–5215.
2. Correia, A. Cu–Sn coatings obtained from pyrophosphate-based electrolytes / A. Correia, M. Facanha, P. Neto // Surf. and Coat. Technol. 2007. V. 201. P. 7216–7221.

УДК 541.13

Р.Ф. Шеханов, С.Н. Гридчин, А.В. Балмасов  
Ивановский государственный химико-технологический университет

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ ОЛОВО-НИКЕЛЬ ИЗ ОКСАЛАТНО-АММОНИЙНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения сплавов олово-никель из оксалатно-аммонийных электролитов. Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата Р-30J. Рассеивающую способность электролитов определяли с использованием щелевой ячейки. Внутренние напряжения покрытий оценивали методом гибкого катода. Суммарный коррозионный ток исследуемых двухэлектродных систем определяли по методу Розенфельда. Микрорельеф поверхности исследовали с помощью атомно-силового микроскопа Solver 47 Pro. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлен химический состав сплавов олово-никель. При осаждении из оксалатно-аммонийных электролитов содержание никеля составило 23%.

Оксалатно-аммонийные электролиты для получения сплавов олово-никель характеризуются высокой поляризуемостью в рабочем интервале плотностей тока, которая наряду с высокой поляризацией, способствует образованию мелкокристаллических осадков сплава олово-никель. Максимальный наклон поляризационных кривых, полученных в оксалатно-аммонийных электролитах соответствует интервалу катодной плотности тока 0.12–1.0 А/дм<sup>2</sup>. Рассеивающая способность электролитов достигает 37.2%. Высокая рассеивающая способность оксалатно-аммонийных электролитов дает возможность нанесения покрытий олово-никель на сложнопрофильные изделия. Защитная способность олово-никелевых покрытий, полученных из оксалатно-аммонийных электролитов, существенно превышает защитную