

В работе показана возможность формирования никелевых пленок с наноструктурированной поверхностью с использованием анодного оксида алюминия. Высота наноструктур определяется толщиной слоя пористого анодного оксида, диаметр и расстояние между ними – морфологией оксида алюминия, которая зависит от режима анодирования и состава электролита. Дальнейшее выращивание слоев никеля после заполнения пор позволяет получать сплошные покрытия (рис. 5). Получены пленки никеля толщиной 5 мкм с наностержнями высотой 1 мкм и средним диаметром 50 нм.

УДК 621.357.7

И.И. Кузьмар, канд. техн. наук,
Л.К. Кушнер, ст. науч. сотр.,
А.А. Хмыль, проф., д-р техн. наук,
Т.Н. Воробьева, проф., д-р хим. наук,
Д.Ю. Гульпа, магистрант
БГУИР, Минск

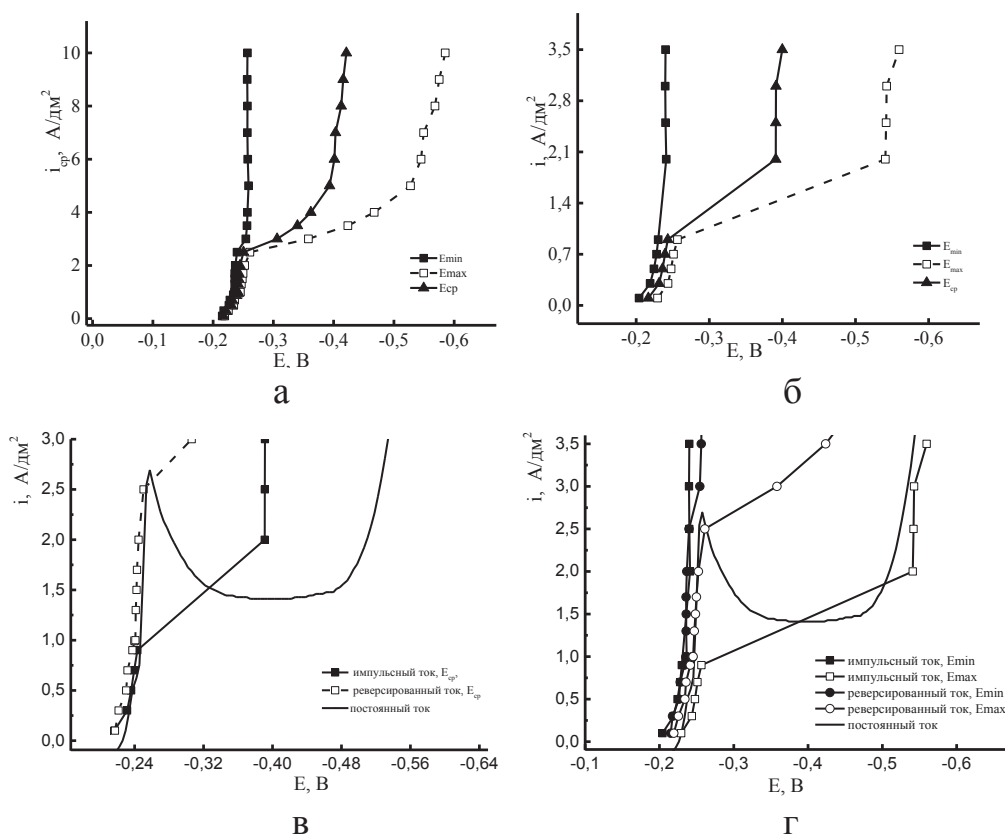
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ ОЛОВО-МЕДЬ-СЕРЕБРО

Одним из видов бессвинцовых финишных покрытий печатных плат являются электрохимические покрытия на основе олова. В продолжение работ [1, 2] исследовано влияние нестационарных режимов электролиза и ультразвуковых колебаний на состав и структуру покрытий тройным сплавом *Sn-Cu-Ag*.

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 [2]. С использованием импульсного потенциостата-гальваностата «ElinsP-45X» изучены электрохимические процессы, происходящие на границе электрод-электролит. Исследование проводили в гальваностатическом режиме в стандартной стеклянной электрохимической трехэлектродной ячейке объемом 50 мл с неподвижным рабочим электродом. Перемешивание электролита осуществляли при помощи магнитной мешалки. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитывали относительно стандартной водородной шкалы. Скорость развертки потенциала - 5 мВ/с. Состав покрытий изучен рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре Elva X; микрорельеф покрытий – с помощью растрового электронного

микроскопа S-4800. Для определения фазового состава покрытий использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3.0. Съемку рентгенограмм проводили со скоростью 1 град/мин с использованием $\text{CoK}\alpha$ -излучения ($\lambda=1,78896 \text{ \AA}$).

Методом вольтамперометрии изучены быстропротекающие электрохимические процессы на границе «электрод-электролит» как в условиях постоянного, так и импульсных токов. При осаждении в условиях нестационарного электролиза происходит непрерывное во времени изменение электродного потенциала $E(t)$. Регистрировали минимальное E_{min} и максимальное E_{max} значения катодного потенциала с дальнейшим расчетом E_{cp} [3]. На рисунке 1 приведены вольтамперные характеристики процесса формирования сплава Sn-Cu-Ag .



а – реверсированный ток, $f=90,9 \text{ Гц}$; **б** – импульсный ток, $f=10 \text{ Гц}$, $q=3,33$; **в** – постоянный, импульсный реверсированный токи – средние значения поляризации; **г** - постоянный, импульсный реверсированный токи – минимальное и максимальное значения поляризации

Рисунок 1 – Вольтамперные характеристики процесса формирования покрытий сплавом Sn-Cu-Ag при различных режимах электролиза

Импульсный ток повышает катодную поляризацию, а на реверсированном токе наблюдается деполяризация катодного процесса и увеличение предельного тока. Олово в электролите является более электроотрицательным компонентом по сравнению с медью и серебром. При осаждении на импульсном токе амплитудное значение тока увеличивается в q (скважность) раз по сравнению со значением на постоянном токе, что способствует обогащению сплава оловом. При действии реверсированного тока вследствие преимущественного растворения олова при обратном импульсе увеличивается содержание легирующих компонентов в покрытии. Использование факторов, способствующих снижению катодной поляризации (перемешивание, ультразвук, реверсированный ток), снижает содержание олова в сплаве.

Фазовый состав покрытий тройным сплавом *Sn-Ag-Cu* на постоянном токе характеризуется наличием фаз $Cu_{6,26}Sn_5 + Sn + Ag_2O_2 + \gamma - Ag_3Sn$, на импульсном токе - $Cu_{6,26}Sn_5 + Sn + Ag_2O_2 + Ag_3Sn + \alpha - (Cu, Sn)$, на реверсированном - $Cu_{6,26}Sn_5 + Sn + Ag_2O_2 + \gamma - Ag_3Sn + Ag$. Основное негативное воздействие на усталостные процессы, образование трещин и их распространение на межфазной границе финишное покрытие под пайку-припой оказывают пластинчатые интерметаллиды Ag_3Sn и $Cu_{6,26}Sn_5$ [4]. Для покрытий, сформированных на импульсном и реверсированном токах, характерно уменьшение интенсивности (содержания) этих фаз.

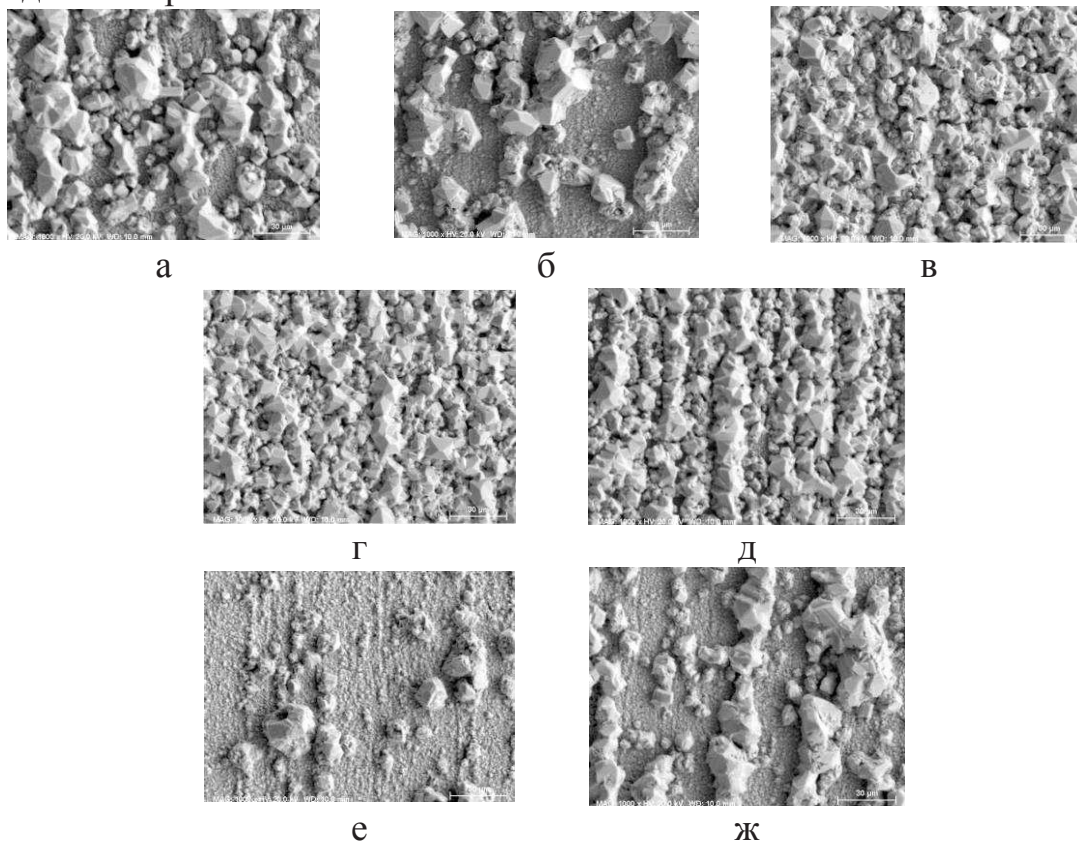
Полученные покрытия плотные, светло-серые. Условия электролиза (форма тока, перемешивание и ультразвуковое стимулирование) изменяют состав и структуру осадков (рисунок 2, таблица). Область катодных плотностей тока, при которых покрытия получают хорошего качества, составляет для постоянного тока – $0,5-1,0 \text{ А/дм}^2$, для импульсного тока ($f=10 \text{ Гц}$, $q=3,33$) – $2,5-3,0 \text{ А/дм}^2$, для реверсированного тока ($f=90,9 \text{ Гц}$, $\gamma=1,22$) – $0,8-2,5 \text{ А/дм}^2$.

Таблица 1 – Влияние условий электролиза на состав покрытий сплавом Sn-Cu-Ag ($i_{cp} = 0,5 \text{ А/дм}^2$)

Режим электролиза	постоянный ток			импульсный ток		реверсированный ток	
	без перемешивания	с перемешиванием	с УЗК	без перемешивания	с УЗК	с перемешиванием	с УЗК
Амплитудное значение тока, А	0,5			1,67		0,61	

Содержание компонентов в сплаве, мас. %	Sn	87,87	75,95	82,50	91,56	88,01	67,20	77,88
	Cu	10,80	22,03	16,12	7,29	10,67	29,89	20,21
	Ag	1,33	2,03	1,37	1,14	1,32	2,90	2,00

Результаты исследований позволили установить возможность, изменяя параметры нестационарных токов и применяя ультразвуковые колебания, регулировать состав и структуру паяемых бессвинцовых покрытий сплавом *Sn-Cu-Ag*, удовлетворяющих современным требованиям к системам металлизации в радиоэлектронике.



а-в– постоянный ток, $i_k = 0,5 \text{ A/дм}^2$; г, д– импульсный ток, $i_{cp} = 0,5 \text{ A/дм}^2$, $q = 3,33$, $f = 10 \text{ Гц}$; е, ж – реверсированный ток, $i_{cp} = 0,5 \text{ A/дм}^2$, $\gamma = 1,22$, $f = 90,91 \text{ Гц}$

Рисунок 2 – Структура покрытий сплавом *Sn-Cu-Ag*, полученных без перемешивания электролита (а, е), при перемешивании (б, г) и при воздействии ультразвука с интенсивностью $I = 0,75 \text{ Вт/см}^2$ (в, д, ж)

ЛИТЕРАТУРА

1. Хмыль, А.А. Формирование бессвинцовых покрытий под пайку на основе олова / Хмыль А.А., Кушнер Л.К., Кузьмар И.И., Василец В.К. // Материалы докладов Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование». – Минск: БГТУ, 2016. – С. 245-248.

2. Кузьмар, И.И. Особенности формирования паяемых и стабильных при хранении покрытий сплавами на основе олова / Кузьмар И.И., Кушнер Л.К., Хмыль А.А., Василец В.К., Гиро А.М., Гульпа Д.Ю. // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2018. – т. 18. – № 2. – С. 501-504.

3. Василец В.К. Влияние режимов нестационарного электролиза на кинетические закономерности осаждения сплава олово-висмут / Василец В.К., Хмыль А.А., Кушнер Л.К., Кузьмар И.И. // «Известия Национальной академии наук Беларуси, Серия физико-технических наук». – 2016. – № 2. – С. 11–16.

4. Lead-Free Soldering in Electronics /Ed. by K.Suganuma. – N.Y.: Marcel Dekker, 2004.

УДК 621.78; 621.785.5 + 539.16/17

А.М.Кузей, д-р техн. наук,
В.А.Филимонов, канд. хим. наук,
А.В. Францкевич

Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск

ОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-ХРОМ-ВОЛЬФРАМ-УГЛЕРОД ИЗ АПРОТОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

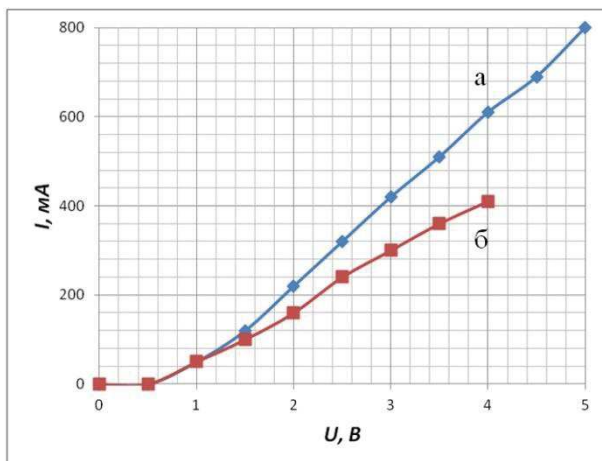


Рис. 1. ВАХ системы Ni || NiCl₂ – CrCl₃ – Na₂WO₄ – ГЛ – ДМФА || Ni. Температура электролита 340 К. Концентрация CrCl₃ в электролите, мас. %: а – 6; б – 3

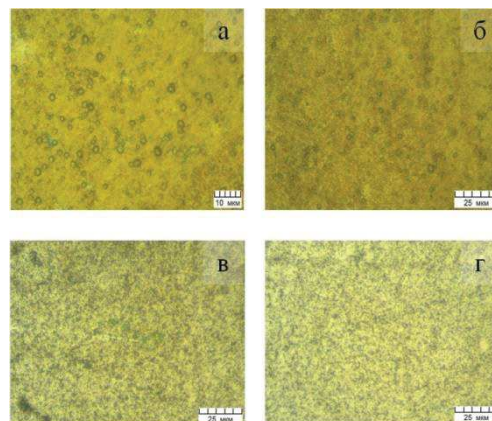


Рис. 2. Морфология поверхности покрытий системы никель-хром-вольфрам, осажденных из электролита на основе глицерина. Плотность тока, мА/см²: а, б – 35; в, г – 20. Содержание ДМФА в электролите, мас. %: а, в – 0; б, г – 10