

ПРЕИМУЩЕСТВА И ПРОБЛЕМЫ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ ОЛОВА ИЗ ГЛИКОЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Покрyтия на основе легкоплавких сплавов (ат.%) Au71Sn29, Sn98,7Cu1,3, Sn39Bi61 эвтектического состава применяют в процессах сборки изделий электронной техники, финишной обработки печатных плат. Для этих же целей востребованы покpытия Ni35Sn65, отличающиеся высокой коррозионной стойкостью. Электроосаждение из водных растворов сплавов олова с Au, Cu, Bi указанных выше составов затруднительно из-за большой разницы значений стандартных электродных потенциалов олова и второго электроположительного металла, восстанавливающегося преимущественно. В сплавах Ni–Sn, наоборот, обычно доминирует олово, поскольку имеет больший электродный потенциал. Еще одна причина трудностей осаждения сплавов с заданным содержанием олова – непостоянство состава растворов, обусловленное: а) проявлением Sn(II) способности восстанавливать Au(I, III) и Cu(I, II), б) гидролизом Sn(II и IV), в) выделением на катоде водорода и ростом рН электролита. Адсорбция продуктов гидролиза и неполного восстановления приводит к пассивации катода.

Для подавления гидролиза Sn(II и IV), выделения водорода и изменения соотношения электродных потенциалов Sn и второго восстанавливаемого металла авторами данной работы предложены этилен- и пропиленгликолевые (EG, PG) электролиты для осаждения сплавов Au–Sn [1, 2], Bi–Sn [3], Cu–Sn и Ni–Sn с требующимся для пайки составом. В данной работе обобщены сведения об особенностях электроосаждения олова совместно с золотом, медью, висмутом или никелем из гликолевых электролитов; раскрыто влияние процессов специфической сольватации в растворах на состав сплавов и механизм их формирования. Сопоставление химического и фазового состава покpытий, скорости их роста, выхода металлов по току (ВТ), процессов на электродах и в объеме растворов, позволило выявить преимущества и недостатки EG и PG электролитов.

Составы электролитов, режимы осаждения сплавов и состав покpытий приведены в таблице. В электролиты для осаждения

сплавов Au–Sn, Sn–Cu и Bi–Sn олово введено в составе $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, поскольку Sn(II) восстанавливает Au(I, III) и Cu(II) в объеме растворов, а при электровосстановлении Sn(II) совместно с Bi(III) образуются дендриты. Отметим, что небольшое количество воды до 6–7 масс. % попадает в гликолевые электролиты при растворении кристаллогидратов и добавлении $\text{HCl}_{\text{конц}}$ до pH 1–3. Из полностью безводных растворов металлы не осаждаются.

Таблица 1 – Составы и условия эксплуатации гликолевых электролитов для осаждения сплавов, в максимальной мере соответствующих наиболее востребованным Au₇₁Sn₂₉, Sn_{98,7}Cu_{1,3}, Sn₃₉Bi₆₁, Ni₃₅Sn₆₅

Состав электролита	C, моль/л	j , мА/см ² , анод	Ско- рость, мкм/ч	ВТ, %	Доля олова в сплаве, ат%	Фазовый состав сплава
Сплав Au–Sn, T = 35–40 °C						
KAu(CN) ₄	0,05	5, Pt	1,8	40–55	31–39	Au ₅ Sn, AuSn
SnCl ₄ ·5H ₂ O	1,4					
Сплав Sn–Cu, T = 18–20 °C						
CuCl ₂ ·2H ₂ O	0,05	1–2, Cu, бронза	1–2	70–80	83–86	Cu ₆ Sn ₅ , Cu ₁₀ Sn ₃ , β-Sn, Cu
Na ₂ ЭДТА	0,12					
SnCl ₄ ·5H ₂ O	0,25					
H ₃ BO ₃	0,3					
HCl _{конц}	до pH 3					
Сплав Sn–Bi, T = 18–20 °C						
SnCl ₄ ·5H ₂ O	0,14–0,57	14–16, Pt	10	30– 40	6	β-Sn, Bi
BiC ₆ H ₅ O ₇	0,01–0,03					
H ₃ BO ₃	0,08					
HCl _{конц}	до pH 1					
Сплав Ni–Sn, T = 60 °C						
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0,42	3, Ni	5	65	63–66	Ni ₃ Sn ₄ , NiSn
SnCl ₂ ·2H ₂ O	0,09					
HCl _{конц}	до pH 1–2					

Мелкозернистые плотные покрытия Au–Sn, близкие по составу к эвтектике (31–39 ат.% Sn, фазы AuSn, Au₅Sn), осаждаются со скоростью 1,8 мкм/ч при плотности тока (j) 5 мА/см² с ВТ 40–55 %. Качественные покрытия Cu–Sn, содержащие до 86 ат.% олова в составе фаз Cu₆Sn₅, Cu₁₀Sn₃ и β-Sn растут в присутствии в электролите борной кислоты со скоростью 2,7 мкм/ч при $j = 2$ мА/см², ВТ 70–80 %.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что в EG и PG растворах Sn(IV) находится в составе комплексных соединений $\text{SnCl}_2\text{G}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ [1], а состав комплексных ионов $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ и $\text{Cu}(\text{ЭДТА})^{2-}$ неизменен. Анализ процессов восстановления металлов из комплексных ионов, введенных в раствор или образующихся в нем,

помог выявить механизм электроосаждения сплавов из гликолевых электролитов. При наложении разности потенциалов положительно заряженные ионы $\text{SnCl}_2\text{G}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ диффундируют к катоду, образуя пару катион–анион с $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ и $\text{Cu}(\text{ЭДТА})^{2-}$. В отсутствие ионов $\text{SnCl}_2\text{G}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ золото и медь осаждаются крайне медленно, в то время как образование ассоциатов катионов с анионами $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ и $\text{Cu}(\text{ЭДТА})^{2-}$, обеспечивает одновременный разряд $\text{Sn}(\text{IV})$ и $\text{Au}(\text{III})$ или $\text{Cu}(\text{II})$ и формирование интерметаллидов.

Данные циклической вольтамперометрии (ЦВА) подтверждают такой механизм совместного восстановления металлов, на что указывает факт деполяризации восстановления $\text{Au}(\text{III})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ при наличии в электролитах комплексных катионов $\text{Sn}(\text{IV})$. Методом ЦВА установлено, что электровосстановление $\text{Sn}(\text{IV})$, $\text{Au}(\text{III})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ двухстадийно, что обуславливает невысокие значения ВТ (таблица). При хранении более полугода или эксплуатации в течение нескольких десятков часов гликолевые электролиты мутнеют, а концентрация $\text{Sn}(\text{IV})$ в них убывает больше, чем расходуется на осаждение покрытий. Это свидетельствует о медленном гидролизе $\text{Sn}(\text{IV})$.

В электролитах для получения сплава Cu-Sn на медных анодах, в отличие от платиновых, медленно накапливается налет CuCl (определено методом РФА). Данный факт свидетельствует о том, что при анодном растворении меди в раствор переходят ионы $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{I})$, связывающиеся с хлорид-ионами. Использование медных анодов нецелесообразно также вследствие избыточного накопления ионов меди(II) в растворе.

Максимальная доля олова, соосажденного из гликолевых электролитов с висмутом, составляет 6 ат.%. ВТ достигает 30–40 % при $j = 14\text{--}16 \text{ мА/см}^2$, при этом скорость осаждения $\sim 10 \text{ мкм/ч}$. Методом ИК спектроскопии установлено, что при растворении $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ в гликоле изменяется система водородных связей гликоля, но сольватации ионов $\text{Bi}(\text{III})$ с образованием комплексных соединений с молекулами гликолей не происходит. Доминирование висмута в сплаве обусловлено соотношением стандартных электродных потенциалов: $E^\circ(\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0) = 0,51 \text{ В}$ и $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^0) = 0,01 \text{ В}$. Методом ЦВА показано, что совместном восстановлении $\text{Sn}(\text{IV})$ и $\text{Bi}(\text{III})$ имеет место эффект деполяризации по отношению к восстановлению $\text{Bi}(\text{III})$ и сверхполяризации по отношению к восстановлению $\text{Sn}(\text{IV})$. Необходимо отметить, что в бинарной системе висмут–олово отсутствуют интерметаллиды, образование которых могло бы облегчить восстановление $\text{Sn}(\text{IV})$. Невысокий ВТ обусловлен

двухступенчатым восстановлением олова и затратами электричества на небольшой разогрев раствора.

Электроосаждение покрытий олово–никель проводили из EG электролита, используя соединения Sn(II), поскольку они не восстанавливают Ni(II) в объеме раствора. Из раствора, состав которого приведен в таблице, получены покрытия с содержанием олова 63–66 ат. % и доминирующей фазой Ni₃Sn₄, а также метастабильным интерметаллидом NiSn, что характерно для осаждения сплава Ni–Sn из водных электролитов. При $j = 3$ мА/см² скорость роста покрытий – 5 мкм/ч, а ВТ = 65 %. Необходимое для регулирования доли металлов в сплаве комплексообразование в EG электролите достигнуто за счет сольватации, так как Ni(II) и Sn(II) образуют комплексные соединения с гликолем состава Me(EG)_nCl₂ [4].

Для отдельного контроля содержания олова в степенях окисления +2 и +4 в EG электролите разработана методика иодатометрического определения концентрации Sn(II) и суммарного содержания Sn(II) и Sn(IV), включающая стадию восстановления Sn(IV) алюминием и анализ электролита до и после восстановления. Определено, что уменьшение концентрации Sn(II) в электролите в процессе осаждения сплава превосходит количество олова, осажденного в покрытия. Так, в течение 3 ч электролиза содержание олова(II) может понизиться на 27 %, в основном за счет окисления до Sn(IV), и лишь несколько процентов олова расходуется на осаждение покрытий. Следовательно, на аноде происходит окисление Sn(II). Накопление Sn(IV) в EG электролите и его двухступенчатое восстановление, возможно, являются причиной недостаточно большого ВТ, а также осаждения покрытий с характерным подгаром после 3 недель эксплуатации электролита. Данные свидетельствуют о необходимости введения в электролит добавок, замедляющих окисление Sn(II).

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьева Т.Н., Мальтанова А.М., Врублевская О.Н. Сплавообразование при совместном электрохимическом осаждении золота и олова из этиленгликолевого и водного электролитов // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90, № 5. С. 800–807.
2. Maltanova H.M., Vorobyova T.N., Vrublevskaya O.N. Electrodeposition of tin coatings from ethylene glycol and propylene glycol electrolytes // Surf. Coat. Technol. 2014. Vol. 254. P. 388–397.
3. Врублевская О.Н., Воробьева Т. Н., Филюта Л.И. Осаждение покрытий висмут–олово из гликолевых электролитов // Свиридовские чтения : сб. ст. 2018. Вып. 14. С. 9–18.

4. Knetsch D., Groeneveld W.L. Alcohols as Ligands. III. Complexes of ethylene glycol with some divalent metal halides // Inorg. Chem. Acta. 1973. Vol. 7, № 1. P. 81–87.

УДК 541.13.544.65

В.А. Меджидзаде, С.Ф. Джафарова, С.П. Мамедова,
С.Д. Дадашова, Алиев А.Ш.

Институт Катализа и Неорганической Химии им. М.Нагиева НАН Азербайджана
vuska_80@mail.ru

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Как известно, халькогениды металлов обладают многими ценными полупроводниковыми, фоточувствительными, люминесцентными, термоэлектрическими и др. свойствами и применяются во многих областях современной техники. Наряду с этим халькогениды переходных металлов являются чрезвычайно интересными и практически важными классами неорганических соединений. Повышенный интерес исследователей к этим материалам обусловлены, прежде всего их замечательными структурными, физическими и химическими свойствами, которые могут быть применены во многих областях современной промышленности и электротехники в качестве высокоэффективных катализаторов, антифрикционных материалов, фотоэлектродов для фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии и т.д.

К таким материалам можно отнести сульфиды и селениды сурьмы, висмута, молибдена, железа, кадмия и т.д. [1-2].

Целью нашего исследования является получение полупроводниковых материалов для применения в солнечных преобразователях в качестве фотоэлектрода. Получение таких материалов в виде тонких пленок более перспективно, так как тонкопленочная технология очень выгодна для снижения себестоимости при массовом производстве.

Для преобразования солнечной энергии в электрическую в широком диапазоне спектра мы электрохимическим способом получили и исследовали тонкие полупроводниковые пленки CdSe, CdS, Sb₂Se₃, MoS₂, Bi₂Se₃ и др. [3-5].

Тонкие пленки получены из сульфитных, тиосульфитных, тартратных и цитратных электролитов. Снятием