

546
H76

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 546.3-19 '27'74:621.357

НОВОТОРЦЕВА ИРИНА ГЕОРГИЕВНА

ФОРМИРОВАНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДАЕМЫХ ПЛЕНОК НИКЕЛЬ-БОР

02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

МИНСК - 1996

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте физико-химических проблем Белгосуниверситета

Научные руководители: академик АН Республики Беларусь,
профессор СВЯРИДОВ В.В.
ведущий научный сотрудник,
к.х.н. ГАЕВСКАЯ Т.В.

Официальные оппоненты: Доктор химических наук,
профессор Новиков Г.И.
доцент, кандидат химических наук
Самохвал В.В.

Ведущая организация: Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева

Защита состоится "16" мая 1996 г. в 14 часов на заседании Совета по защите диссертаций Д 02.08.03 в Белорусском государственном химико-технологическом университете (220630, г. Минск, ул. Свердлова, 13 а), к.240 корпус 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского химико-технологического университета.

Автореферат разослан "12" мая 1996г.

Ученый секретарь Специализированного Совета,
кандидат технических наук



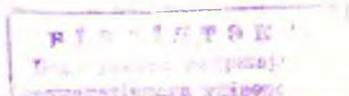
Гайлевич С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. В связи с дефицитом золота, серебра и других благородных металлов, а также возрастающей их стоимостью, за рубежом и в нашей Республике ведутся исследования с целью замены пленочных покрытий из перечисленных металлов, используемых в микроэлектронике, приборостроении, радиопромышленности и др. отраслях, на другие покрытия, в частности никель-бор. Эти покрытия, вследствие наличия в их составе неметаллической фазы бора (от долей до 10 вес.%), обладают рядом уникальных свойств: повышенной коррозионной стойкостью, износостойкостью, твердостью, невысоким удельным и контактным сопротивлением и т. д., что позволяет рекомендовать их использование вместо золота либо в качестве подслоя при нанесении очень тонких слоев золота, а также вместо палладия или серебра.

Возможности широкого применения пленок Ni-B требуют решения ряда научных и прикладных задач, связанных с усовершенствованием технологии осаждения, повышением эффективности функционирования используемых растворов и их удешевлением, а также исследованием структурных особенностей и свойств осаждаемых пленок в зависимости от содержания неметаллического компонента. Имеющиеся литературные данные по электроосаждению пленок Ni-B, как правило, посвящены разработке рецептуры растворов и в основном содержатся в патентной литературе. В качестве борсодержащих соединений в описанных растворах используют в основном борогидрид натрия и производные алкиламиноборана. Электролиты, содержащие алкиламинобораны (диметиламиноборан, триметиламиноборан), более стабильны в работе по сравнению с борогидридными растворами, а осаждение проводится из растворов, pH которых может варьироваться в широких пределах - от 3 до 9. Однако данные соединения высоко токсичны и отечественной промышленностью не производятся.

В последнее время появились публикации о возможности использования в процессе электроосаждения пленок Ni-B новых более стабильных борсодержащих соединений, таких как дикарбоундекаборан калия ($K(C_7B_9H_{11})$), декагидроборат натрия ($Na_2B_{10}H_{12}$). Процесс электроосаждения из растворов, содержащих декагидроборат натрия изучен недостаточно и касается в основном получения пленок Ni-B с содержанием бора до 1 вес.%. Возможность осаждения пленок с широким диапазоном содержания бора из электролитов, содержащих данное соединение, не рассматривается. Не выявлены факторы, определяющие химический состав пленок, от-



существуют данные об их структуре и свойствах в зависимости от содержания неметаллического компонента.

Цель данной работы состояла в исследовании процесса электрохимического осаждения пленок Ni-B, выявлении факторов определяющих содержание бора в пленках, изучении особенностей их фазового состава, химического состояния никеля и бора на поверхности и в объеме пленок, исследования структуры и структурно-фазовых превращений, протекающих при термообработке, установлении взаимосвязи между составом, структурой и свойствами пленок Ni-B в зависимости от содержания неметаллического компонента.

Данная работа выполнялась в рамках Республиканской комплексной программы фундаментальных исследований "Твердофазные реакции" и Республиканских научно-технических программ "Коррозия и защита материалов" и "Триботехника".

Научная новизна полученных результатов. Впервые проведено систематическое исследование процесса электроосаждения из водных растворов пленок Ni-B в присутствии борсодержащего соединения декагидробората натрия и выявлены условия, при которых формируются пленки с широким диапазоном содержания бора (от десятых долей до 30ат.%). Установлен характер влияния состава раствора, pH, плотности тока, температуры осаждения на состав пленок.

Методами рентгенофазового анализа, Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии исследован фазовый состав пленок Ni-B с различным содержанием бора, химическое состояние компонентов на поверхности пленок и в объеме. Установлено, что варьирование содержания неметаллического компонента-бора позволяет получать как поликристаллические, так и аморфные пленки и определяет характер протекания кристаллизационных процессов при термообработке.

Показано, что для электроосажденных пленок Ni-B характерно присутствие окисленных состояний никеля и бора по всей толщине осаждаемого слоя. Термообработка пленок приводит к обогащению поверхности соединениями бора. Окисление прогретых на воздухе поликристаллических пленок протекает только на поверхности, а аморфных пленок - и в глубине.

Впервые исследовано коррозионно-электрохимическое поведение поликристаллических и аморфных пленок Ni-B до и после термической обработки. Установлено, что в кислых средах аморфные пленки Ni-B характеризуются более высокой стабильностью по сравнению с пленками, имеющими поликристаллическую структуру.

Прогрев в атмосфере аргона, независимо от содержания бора в пленке, приводит к возрастанию скорости их анодного растворения, что связано с образованием при прогреве фаз кристаллического никеля и боридов. Термообработка на воздухе повышает устойчивость пленок к растворению.

Установился характер взаимосвязи между коррозионной стойкостью, микротвердостью, контактным электрическим сопротивлением и структурой пленок Ni-B до и после термообработки.

Практическая значимость полученных результатов. Результаты проведенного в рамках данной работы исследования легли в основу создания технологического процесса электрохимического осаждения Ni-B покрытия вместо золота на медный рисунок печатных плат, вместо золота и серебра на различного вида контактные устройства и вместо серебра и палладия на ламели печатных плат. Результаты исследования внедрены на ПО "Минский часовой завод", заводах "Радиодеталь" (г.Пружаны), "Радиоприбор" (г.Гродно), "Электронмаш" (г.Одесса), "Зенит" (г.Могилев), ПО "БелВар" (г.Минск), МПО "Промсвязь" (г.Минск), МПО вычислительной техники (г.Минск), электромеханический завод (г.Минск), ПО "Экран" (г.Борисов) (акты внедрения прилагаются).

Состав раствора электрохимического осаждения пленок Ni-B защищен патентом Беларуси.

На защиту диссертации выносятся:

- результаты исследования закономерностей электрохимического осаждения пленок Ni-B из водных растворов;
- результаты исследования фазового состава пленок Ni-B в зависимости от содержания в них бора и режимов термической обработки, позволяющие определить температурную область существования аморфной структуры и выяснить последовательность фазовых превращений при переходе в равновесное кристаллическое состояние;
- результаты исследования электронного состояния поверхностных и глубинных слоев пленок Ni-B, как свежесосажденных, так и после их термической обработки при различных температурах и в различных средах (воздух, вакуум);
- экспериментальные данные о начальных стадиях электрокристаллизации и морфологии поликристаллических и аморфных пленок Ni-B;
- установленная взаимосвязь между структурой пленок Ni-B и их химическими (коррозионная стабильность), механическими (микротвердость) и электрическими (контактное сопротивление) свойствами;

- рекомендации по практическому использованию электроосажденных пленок Ni-B вместо покрытий из золота, серебра и палладия применительно к конкретным условиям эксплуатации.

Личный вклад соискателя. В диссертационной работе использованы экспериментальные данные, полученные лично автором и отраженные в совместных с сотрудниками НИИ физико-химических проблем (Гаевской Т.В., Цыбульской Л.С., Ивашкевич Л.С.) публикациях.

По материалам диссертации опубликовано 7 статей в научных журналах, 7 тезисов докладов, получено 2 авторских свидетельства на изобретение.

Апробация результатов диссертации. Результаты диссертации докладывались на Всесоюзных конференциях "Совершенствование технологии гальванических покрытий" (г.Киров,1991г.), "Новые материалы и технологические процессы в производстве печатных плат(г.Ленинград,1991г.), "Маркетинг, технология и оборудование микросварки и пайки в производстве электронной техники" (Воронеж, 1993), 4 Межрегиональном Совещании "Тонкие пленки в электронике" (Улан-Удэ, 1992г.), Республиканской научно-технической конференции "Новые материалы и технологии"(Минск,1994 г), конференции молодых ученых БГУ (Минск,1994 г.).

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, обзора литературы, четырех глав экспериментальной части, заключения, выводов, списка используемой литературы. Работа изложена на 157 страницах машинописного текста, в том числе 10 таблиц (7 стр.), 52 рисунка (47 стр), список используемой литературы из 146 наименований работ (14 стр.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведены литературные данные об особенностях осаждения их растворов пленочных покрытий Ni-B химическим и электрохимическим способами. На примере химически осажденных пленок Ni-B и Ni-P, а также электроосажденных пленок Ni-P рассмотрено влияние неметаллического компонента на микроструктуру и свойства осаждаемых пленок. Из анализа литературы следует, что данные, касающиеся электроосажденных пленок Ni-B, в отличие от пленок Ni-P, немногочисленны и во многом противоречивы. Вопрос о составах растворов, обеспечивающих необходимые функциональные свойства покрытий, и об условиях их осаждения решался эмпирически. Отсутствует ясность в том, при каких условиях формиру-

ются покрытия аморфной или кристаллической структуры и в какой мере кристаллизационные процессы влияют на свойства покрытий.

Во второй главе описана методика проведения эксперимента. Пленочные покрытия Ni-B получали методом электроосаждения в термостатируемой ячейке, постоянный ток в которой задавали с помощью источника постоянного тока Б5-46. Анализ бора в пленках Ni-B проводили потенциометрическим титрованием на pH-метре-милливольтметре pH-673M (ошибка определения количества бора в пленках составляет $\pm 0,2\%$). Для исследования структуры пленок Ni-B использовали методы рентгенографии (дифрактометр HZG-4A), дифференциальной сканирующей калориметрии (Mettler TA 3000), Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (спектрометр ЭСКАЛАБ-5), электронной (микроскоп ЭМ-125) и сканирующей (JEOL JSM-35C и TESLA BS 300) микроскопии. Исследование коррозионной стабильности пленок Ni-B проводили электрохимическим методом с использованием потенциостата П-5828M в режиме линейной развертки потенциала и для сопоставления - весовым. Параллельно с помощью сканирующего микроскопа наблюдали за характером коррозионного воздействия на поверхность пленок. Микротвердость пленок измеряли на микротвердомере ПМТ-3, а контактное электрическое сопротивление на приборе, сконструированном согласно ГОСТ 9.302-88.

В третьей главе рассмотрены особенности электрохимического осаждения пленочных покрытий Ni-B из растворов, содержащих борогидрид натрия (NaBH_4) и декагидроборат натрия ($\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$). Результаты проведенного исследования показали, что использование в качестве боросодержащего соединения декагидробората натрия, по сравнению с борогидридными растворами, имеет более широкие возможности. Данное соединение относится к классу высших полиэдрических бкзоборанов и характеризуется устойчивостью к сильным основаниям и кислотам, что определяет возможность использования ее при электроосаждении пленок Ni-B как из щелочных и нейтральных, так и из кислых электролитов. Кроме того, декагидроборат не является сильным восстановителем, как борогидрид натрия, что исключает возможность химического восстановления Ni(II) как на каталитической поверхности, так и в объеме раствора.

Полученные экспериментальные данные показали, что содержание бора в пленках никеля зависит от концентрации в растворе боросодержащего соединения, температуры и плотности тока (рис.1). Включение бора в пленки никеля при электрохимическом восстановлении Ni^{2+} из растворов, по-видимому, происходит за счет сорбции бороводорода на осаждаемой поверхности с последующим автокаталитиче-

ским распадом ее до элементарного бора. О каталитическом разложении декагидробората свидетельствует установленный факт осаждения бора на поверхность никелевого катализатора в отсутствие внешнего источника тока. Кроме того, при определенных условиях ($T=90^{\circ}\text{C}$, концентрация $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 0,003-0,012 моль/л) декагидроборат может химически восстанавливать ионы Ni^{2+} с образованием аморфного порошка Ni-B даже в отсутствие каталитической поверхности. Можно предположить, что содержание бора в пленках Ni-B в зависимости от условий определяется соотношением скоростей катодного восстановления Ni^{2+} и каталитического разложения декагидробората.

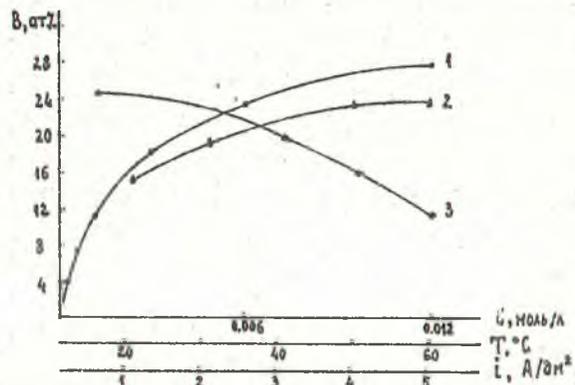


Рис. 1 Зависимость содержания бора в пленках Ni-B от концентрации в сернокислом растворе декагидробората натрия (1) ($T=50^{\circ}\text{C}$, $i_k=2$ А/дм², pH 4,5), температуры (2) ($C(\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})=0,006$ моль/л, $i_k=2$ А/дм², pH 4,5), плотности тока (3) ($T=50^{\circ}\text{C}$, $C(\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})=0,012$ моль/л, pH 4,5).

В четвертой главе рассмотрены результаты исследования структуры пленок Ni-B, отличающихся содержанием бора, а также структурно-фазовых превращений, протекающих в них при термической обработке. Изучен состав поверхностных и глубинных слоев пленок Ni-B, химическое состояние отдельных элементов, входящих в состав пленок как свежесоздаваемых, так и после их термообработки при различных температурах и в различных средах (воздух, вакуум). Исследованы начальные стадии электроосаждения и морфология пленок Ni-B, отличающихся содержанием бора.

Рентгенографическое исследование показало, что пленки Ni-B, в зависимости от содержания в них бора, можно условно разделить на три группы. К первой группе относятся пленки с содержанием неметаллического компонента до 6 ат.% и представляющие собой поликристаллический твердый раствор бора в никеле. Период их градиентированной решетки составляет 3,522 А и равен параметру решетки чистого никеля. Ni-B пленки этой группы характеризуются достаточно совершенной кри-

сталлической структурой, о чем свидетельствует присутствие на рентгенограммах острых дифракционных пиков соответствующих основным плоскостям отражения никеля. Прогрев пленок с содержанием бора до 6 ат.% в интервале температур до 500°C не приводит к появлению новых фаз.

Вторую группу составляют пленки никеля с содержанием бора от 6 до 20 ат.%, занимающие по своей структуре промежуточное положение между кристаллическим и аморфным состояниями. Для данных пленок характерно присутствие на рентгенограммах одного уширенного пика, соответствующего дифракционному отражению Ni(111), интенсивность которого уменьшается с увеличением содержания бора в пленках (рис.2). Термообработка пленок данной группы при 300°C приводит к распаду твердого раствора бора в никеле с выделением металлического никеля и образованием новой фазы Ni₃B, количество которой увеличивается с ростом содержания бора. При более высоких температурах прогрева в рассматриваемой группе пленок возникновение новых фаз не происходит.

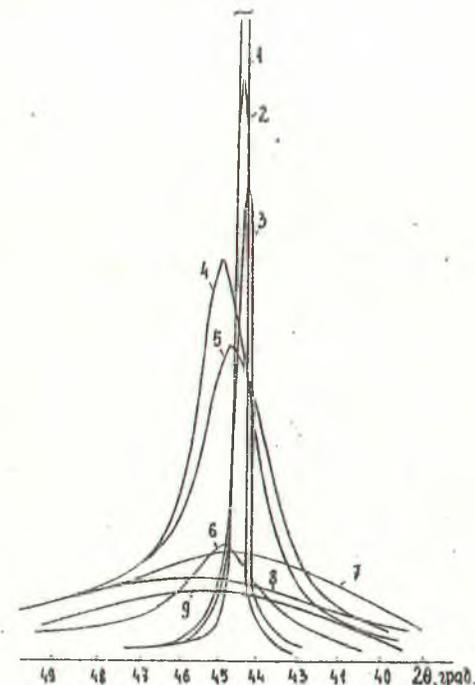


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм плоскости дифракционного отражения Ni(111) пленок Ni-B, содержащих бора (ат.%) : 1-0; 2-2,5; 3-5,0; 5-8,0; 6-12,0; 7-20,0; 8-26,0; 9-30,0.

Пленки с содержанием бора от 20 до 30 ат.% можно отнести к третьей группе. Они рентгеноаморфны. Для данных пленок характерно исчезновение наиболее интенсивного рефлекса Ni(111) и появление широкого гало в области углов $2\theta=40-50$ град. (рис.2). Следует отметить, что отсутствует четкая граница перехода поликристаллического состояния в аморфное. Однако с учетом S-образной зависимости полуширины ($h_{1/2}$) наиболее интенсивной линии Ni(111) от концентрации бора, можно предположить, что условная граница перехода приходится на концентрацию бора 16 ат.% (рис.3). Термообработка пленок с содержанием бора от 20 до 30 ат.% приводят к образованию боридных фаз Ni_3B (300-350°C) и Ni_2B (400-450°C), преобладающих в количественном отношении над фазой кристаллического никеля.

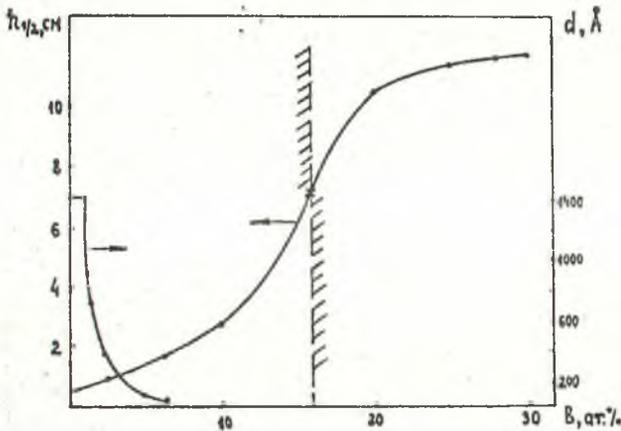


Рис. 3. Зависимость полуширины рефлекса Ni(111) $h_{1/2}$ (см) и размеров кристаллитов никеля (Å) от содержания бора (ат.%) в пленках Ni-B.

Результаты исследования, проведенного с помощью методов Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), показали, что в поверхностном слое исследуемых пленок никель и бор находятся как в восстановленном, так и окисленных состояниях (NiO , $Ni(OH)_2$, Ni_2O_3 , B_2O_3). В случае поликристаллических пленок (6 ат.%) количество окисленного никеля составляет ~ 50%, а в случае аморфных ~30%. Присутствие окисленных состояний характерно не только для поверхностных, но и глубинных слоев исследуемых пленок, что, по-видимому, связано с подщелачиванием прикатодного слоя электролита в процессе электроосаждения и вытеснением гидроксидных соединений в растущий осадок. На глубине травления 3500 нм в пленках, содержащих 6 ат.% легирующего компонента, количество оксидов никеля и бора

уменьшаются соответственно до ~ 20 и 10 %. Для пленок с 30 ат.% бора количество окисленного бора составляет ~ 10% и практически исчезает окисленный никель. Это позволяет сделать вывод о том, что поликристаллические пленки более склонны к окислению в процессе их осаждения, чем аморфные пленки Ni-B.

Термообработка пленок на воздухе приводит к возрастанию поверхностной концентрации бора до 24 ат.% для образца с объемным содержанием бора 6 ат.% и до 44 ат.% - в случае образца с объемным содержанием бора 30 ат.%, при этом бор и никель присутствуют на поверхности в основном в окисленных состояниях. Обращает на себя внимание то, что для обоих исследованных образцов характерным является сдвиг пиков окисленного состояния бора и никеля с увеличением температуры прогрева в область больших энергий связи, позволяющий предположить образование на поверхности боратной пленки. Травление поверхности ионами аргона на глубину 4 мкм прогретых при 500°C на воздухе образцов показывает, что в пленках с 6 ат.% бора никель и бор в объеме находятся в основном в восстановленном состоянии при сохранении незначительного количества оксидов, тогда, как в пленках с 30 ат.% неметаллического компонента никель и бор присутствуют в окисленных состояниях Ni_2O_3 и B_2O_3 , что свидетельствует о протекании в данных пленках процессов окисления не только на поверхности, но и в объеме. Согласно данным РФ-анализа, в пленках с содержанием бора 30 ат.% при 500°C формируются фазы боридов Ni_3B и Ni_2B , обладающие в количественном отношении над фазой металлического никеля, в отличие от пленок с содержанием бора 6 ат.%, для которых основной фазой после прогрева при 500°C остается фаза кристаллического никеля с небольшим (~10 %) количеством фазы Ni_2B . Можно предположить, что окисление боридов протекает легче окисления металлического никеля.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что электрокристаллизация никеля, не содержащего бора, начинается с формирования трехмерных кристаллических зародышей размером 25-50 нм, достаточно равномерно распределенных по поверхности подложки (время осаждения 2 с). При увеличении времени электроосаждения до 30 секунд наблюдается рост ранее образовавшихся кристаллитов и объединение их в агрегаты, которые увеличиваясь в размерах, постепенно заполняют подложку. Соосаждение с никелем уже небольших количеств бора (6 ат.%) из растворов с декагидроборатом приводит к изменению характера возникновения и роста частиц, а также плотности их распределения. Уже в первые секунды электроосаждения (2 секунды) на исследуемой поверхности возникают не отдельные частицы, как в случае кристаллизации чистого никеля, а агломераты, состоящие из частиц,

редко отличающихся по размерам. В центре агломерата находится более крупные частицы (300-500 нм), вокруг которых концентрируется достаточно большое количество мелких (20-35 нм). Количество частиц, возникающих после 2 секунд осаждения, в 3 раза больше числа частиц, появляющихся за такой же период времени при кристаллизации никеля из раствора, не содержащего декагидроборат натрия. При более длительном времени осаждения (10 секунд) концентрация сферических агрегатов возрастает и наблюдается постепенное "зарастание" свободного пространства между ними. Зародыши растут в основном в двумерном пространстве (вдоль плоскости), постепенно покрывая плоскость подложки. В случае электроосаждения аморфных пленок Ni-B, содержащих 23 ат.% бора, размер возникающих после 2 секунд осаждения сферических агрегатов, состоящих из большого количества частиц нанометровых размеров, значительно больше и составляет в среднем 2-3 мкм, а после 5 секунд осаждения рассматриваемая площадь подложки практически полностью закрыта растущим сферолитом. Наблюдаемые отличия в начальных стадиях формирования пленок никеля и пленок Ni-B с различным содержанием бора связаны с тем, что при электрокристаллизации никеля в присутствии бора, последний сорбируется на возникающих металлических зародышах, затрудняя их дальнейший рост. Это стимулирует образование новых зародышей, способствуя измельчению структуры осаждаемых пленок.

В пятой главе изучено влияние фазового состава, а также особенности структурно-фазовых превращений, протекающих при термообработке, на коррозионно-электрохимическое поведение, физико-механические и электрические свойства пленок Ni-B.

Коррозионно-электрохимическое исследование показало, что в среде 1н. H_2SO_4 для пленок с содержанием бора до 12 ат.%, характеризующихся полукристаллической структурой, увеличение содержания бора приводит к сдвигу пика активного растворения на анодных поляризационных кривых в положительную область и уменьшению максимальных токов, что свидетельствует о снижении скорости коррозии в этой области потенциалов. При переходе пленок в аморфное состояние также наблюдается сдвиг пиков активного растворения в положительную область потенциалов, однако предельные токи в этом случае возрастают с увеличением содержания бора в пленках, наблюдается уменьшение области пассивации и возрастание токов в пассивной области, что свидетельствует об ухудшении пассивационных свойств покрытия с ростом содержания в нем бора.

Результаты ЭМ-исследования показали, что в отличие от пленок никеля, растворение которых идет преимущественно по границам зерен (межкристаллитная коррозия), растворение пленок Ni-B протекает по механизму питтинговой коррозии, что связано с влиянием бора на морфологию поверхности. Количество и размер питтинговых углублений уменьшается с увеличением бора в пленках.

Результаты РФЭС свидетельствуют о том, что поверхность пленок Ni-B после их анодного растворения в 1н. H_2SO_4 обогащается бором. Соотношение B:Ni в поверхностном слое аморфных пленок Ni-B (30 ат.% B) возрастает от 1,0 (для исходного образца) до 1,6 и 2,0 (для образцов, подвергавшихся анодному растворению в течение 5 мин. при потенциалах +0,1 В и +0,35 В соответственно). После анодного растворения никель в поверхностном слое присутствует только в виде Ni^0 в отличие от бора, который присутствует как в окисленном ($E_{св}=190-193$ эВ), так и в неокисленном состояниях ($E_{св}=187,8$ эВ), характерных для исходной поверхности пленок Ni-B. В то же время, выдерживание пленок Ni-B в катодной области потенциалов (-0,7В), в которой протекает процесс выделения водорода, приводит к уменьшению соотношения B:Ni до 0,75. При этом как бор, так и никель в поверхностном слое присутствуют только в восстановленной форме.

В среде 1 н. HCl как для пленок никеля, так и для пленок Ni-B характерно активное растворение в области потенциалов -0,2-+0,1 В. Смещение анодных кривых в область более положительных потенциалов свидетельствует о замедлении процесса растворения с ростом содержания бора в пленках (таблица).

Термообработка пленок Ni-B в атмосфере аргона, независимо от содержания в них бора, приводит к ухудшению коррозионной стойкости, что связано с гетерогенностью структуры, возникающей в результате кристаллизационных процессов, которые, согласно данным РФ-исследования, приводят к образованию фазы кристаллического никеля и фаз боридов. Согласно литературным данным, боридные фазы характеризуются устойчивостью к воздействию кислот. Поэтому можно предположить, что процесс растворения после термообработки локализуется главным образом на фазе кристаллического никеля, которая в случае аморфных пленок, вероятно, будет более дефектной. В отличие от инертной атмосферы, термообработка на воздухе значительно повышает коррозионную стойкость пленок Ni-B, при этом наибольшей устойчивостью к растворению характеризуются пленки, содержащие 30 ат.% бора и прогретые при 500°C.

Согласно РФЭС, для данных пленок с после термообработки на воздухе характерным является сдвиг пиков окисленных состояний никеля и бора в область

больших энергий связи соответственно на 1,8 и 1,6 эВ относительно справочных значений $E_{\text{св. Ni}_2\text{O}_3}$ и $E_{\text{св. В}_2\text{O}_3}$, что позволяет предположить образование поверхностной боратной пленки, повышающей защитные свойства покрытия.

Таблица

Потенциалы коррозии ($E_{\text{кор}}$) и токи коррозии ($i_{\text{кор}}$) пленок Ni и пленок Ni-B с различным содержанием бора
 в H_2SO_4 , в HCl .

Содержание бора, ат.%	H_2SO_4		HCl	
	$i_{\text{кор}}, \text{A}/\text{M}^2$	$E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}}, \text{A}/\text{M}^2$	$E_{\text{кор}}, \text{В}$
-	$3 \cdot 10^{-2}$	-0,22	$5 \cdot 10^{-6}$	-0,3
4	$1,5 \cdot 10^{-2}$	-0,2	$2,2 \cdot 10^{-6}$	-0,29
6	$8,7 \cdot 10^{-3}$	-0,19	$3,1 \cdot 10^{-7}$	-0,27
12	$3,5 \cdot 10^{-3}$	-0,18	$1,2 \cdot 10^{-7}$	-0,26
18	$2,2 \cdot 10^{-3}$	-0,17	$9,2 \cdot 10^{-8}$	-0,25
23	$1,5 \cdot 10^{-3}$	-0,16	$8 \cdot 10^{-8}$	-0,23
30	$1,0 \cdot 10^{-3}$	-0,15	$5,7 \cdot 10^{-8}$	-0,22

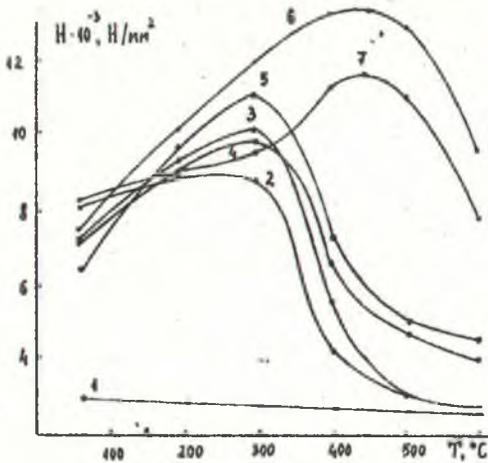


Рис. 4. Зависимость микротвердости пленок никеля (1) и пленок Ni-B (2-7), содержащих бора (ат. %): 2-1, 3-3, 4-5, 5-12, 6-20, 7-30, от температуры прогрева.

Проведенное исследование (рис.4) показало, что микротвердость пленок Ni-B максимальна при концентрации бора в сплаве 1 ат.% и достигает 8100 Н/мм². Можно предположить, что это связано с возрастанием дефектности и дисперсности пленок Ni-B по сравнению с никелем, не содержащим бора, микротвердость которого составляет 2900 Н/мм². Уменьшение микротвердости непрогретых пленок до 6000 Н/мм² с ростом содержания бора до 13-15 ат.%, по-видимому, связано с повышением равномерности распределения бора по объему пленки и соот-

ветственно уменьшением разницы в концентрациях бора в дефектных и совершенных областях. Дальнейший рост микротвердости до 8000 Н/мм² при концентрации бора в пленках 30 ат.% связан, по-видимому, с переходом пленок в аморфное состояние. Микротвердость пленок Ni-B, независимо от содержания в них бора, возрастает при прогреве. Максимум микротвердости достигается с увеличением содержания бора при большей температуре прогрева (рис.4). Увеличение микротвердости пленок, содержащих 1 ат.% бора, при 250°C можно связать с упрочнением структуры за счет удаления сорбированного водорода. Максимум микротвердости для пленок с содержанием бора 2-12 ат.% и 2-30 ат.% соответственно при температурах прогрева 300°C и 400-500°C, согласно данным РФ-анализа, соответствуют стадии распада твердого раствора и выделения фаз боридов Ni₃B и Ni₃B+Ni₂B.

Контактное электрическое сопротивление (R_k) пленок Ni-B, которые, согласно данным РФ-исследования, представляют собой поликристаллический твердый раствор бора в никеле, медленно и плавно возрастает от 2,5 до 4,5 мОм с ростом содержания бора с 1 до 12 ат.%. При появлении аморфной составляющей R_k возрастает гораздо быстрее, а рентгеноаморфные пленки, содержащие 20-30 ат.% бора, характеризуются достаточно большими значениями R_k (10-28 мОм). При прогреве контактное сопротивление поликристаллических пленок незначительно возрастает, что связано с частичным окислением поверхности и развитием процессов рекристаллизации, а в случае аморфных пленок - уменьшается, что обусловлено, с одной стороны образованием фаз боридов, обладающих металлическим характером проводимости, а с другой - выделением из аморфной составляющей фазы кристаллического никеля.

В шестой главе изложены данные, касающиеся практического применения пленочных покрытий Ni-B. Результаты исследования показали возможность применения процесса электрохимического осаждения из сернокислого раствора никелирования, содержащего декагидроборат натрия в качестве борсодержащего соединения, для получения пленок Ni-B, характеризующихся высокой микротвердостью, коррозионной стойкостью, низким стабильным контактным электросопротивлением, которые могут быть использованы вместо золота, серебра, а также сплавов на их основе в ряде отраслей промышленности. Вместе с тем, наблюдения в условиях производства показали, что использование рассмотренного в работе электролита не всегда позволяет получать покрытия, обладающие нужным комплексом свойств для обеспечения их надежности в эксплуатации, что повлекло за собой необходимость модифицирования состава раствора с учетом определенных производственных требований. Исходя из этого разработано три технологических процесса осаждения покрытия Ni-B :

вместо золота на печатные платы, вместо серебра и палладия на контактные контакты печатных плат и вместо серебра при изготовлении контактирующих устройств и разъемов, внедренных на ряде предприятий Беларуси.

ВЫВОДЫ

1. Обоснован состав раствора, обеспечивающий возможность получения пленок Ni-B с регулируемым содержанием бора. В отличие от известных, предлагаемый электролит содержит в качестве борсодержащего соединения декагидроборат натрия, характеризуется высокой стабильностью и простотой состава. Установлено, что химический состав пленок Ni-B главным образом определяется концентрацией в растворе декагидробората натрия, при увеличении которой до $1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л содержание бора возрастает до 28 ат.%. Содержание бора в пленках зависит также от условий осаждения - температуры (20-50 °C) и плотности тока (0,5-5 А/дм²), с ростом которых в указанных интервалах при определенном содержании декагидробората в растворе наблюдается соответственно увеличение или уменьшение содержания бора в пленках.
2. Установлено, что микроструктура электрохимически осажденных пленок Ni-B определяется содержанием в них бора и условиями термообработки (T=100-500°C, атмосфера аргона, 1 час). Показано, что в зависимости от содержания бора и по его влиянию на микроструктуру, пленки Ni-B можно разделить на три группы. Первую группу составляют пленки с содержанием бора до 6 ат.%, представляющие собой поликристаллический твердый раствор бора в никеле. При термообработке данных пленок до 500°C структурно-фазовые превращения не фиксируются. Вторую группу составляют пленки с содержанием бора от 6 до 20 ат.%, занимающие по своей структуре промежуточное положение между поликристаллическим и аморфным состояниями. При прогреве (300-350°C) данных пленок наблюдается появление фазы борида Ni₃B, количество которой увеличивается с ростом содержания бора. Пленки с содержанием бора от 20 до 30 ат.% - рентгеноаморфны. Для данных пленок при термообработке характерно образование боридных фаз Ni₃B (300-350°C) и Ni₂B (400-450°C), количественно преобладающих над фазой кристаллического никеля.
3. С использованием методов Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что для электрохимически осажденных пленок Ni-B характерно присутствие окисленных состояний никеля по всей толщине осаждаемого слоя, в отличие от химически осажденных из борогидридных растворов пленок Ni-B, в которых, начиная с глубины 0,5 нм, никель присутствует в неокисленном состоянии. Показано, что термообработка пленок Ni-B на воздухе приводит к обогащению поверхности ос-

дипениями бора. Окисление прогретых на воздухе поликристаллических пленок протекает только на поверхности, а аморфных пленок - и в глубине.

4. Результаты электронно-микроскопического исследования начальных стадий электрокристаллизации и морфологии пленок Ni-B, характеризующихся поликристаллической и аморфной структурой, дают основание считать, что особенность формирования пленок Ni-B, в отличие от пленок никеля, не содержащего бора, заключается в том, что скорость возникновения зародышей превышает скорость их роста, и образование новых зерен идет непрерывно по мере пассивирования поверхности растущего осадка бором и гидроокисными соединениями. Это приводит к торможению роста образующихся кристаллитов и увеличению их концентрации на поверхности, приводя к ее сглаживанию.

5. Установлена взаимосвязь между такими свойствами пленок Ni-B как коррозионная стабильность, микротвердость, контактное электрическое сопротивление и их структурой до и после термической обработки.

В среде кислот (H_2SO_4 , HCl) аморфные пленки Ni-B характеризуются более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с пленками Ni-B, имеющими поликристаллическую структуру. Показано, что в отличие от пленок чистого никеля, для которых в данных средах характерна межкристаллитная коррозия, растворение пленок Ni-B протекает по механизму питтинговой коррозии. В нейтральном растворе хлористого натрия в коррозионно-электрохимическом поведении пленок Ni-B наблюдается обратная зависимость - с повышением количества бора в пленках коррозионная стабильность падает. Влияние прогрева на коррозионное поведение пленок Ni-B определяется атмосферой обработки. Прогрев в среде аргона, независимо от содержания бора в пленках, приводит к ухудшению коррозионной стойкости, что связано с образованием при термообработке фаз кристаллического никеля и боридов. Термообработка на воздухе повышает устойчивость пленок к растворению из-за образования на поверхности оксидных или боратных пленок. Результаты исследования свидетельствуют о том, что в анодной области потенциалов происходит растворение только никеля и его оксидов и обогащение поверхности бором, а в катодной - восстановление оксидных состояний как никеля, так и бора и уменьшение содержания бора на поверхности.

Показано, что свежесажденные пленки Ni-B в зависимости от содержания бора характеризуются микротвердостью 6000-8000 Н/мм². Микротвердость пленок Ni-B независимо от содержания в них бора возрастает при прогреве, проходя через максимум, который с увеличением содержания бора в пленках достигается при боль-

ней температуре прогрева. Наибольшую микротвердость (11000-13000 Н/мм²) имеют пленки с содержанием бора 20-30 ат.% и прогретые при 450°С, что связано с образования фаз боридов Ni₃B и Ni₂B.

Контактное электрическое сопротивление поликристаллических пленок Ni-B мало зависит от содержания в них бора и резко возрастает для аморфных пленок. Прогрев поликристаллических пленок в атмосфере аргона практически не влияет на величину их контактного сопротивления и приводит к резкому снижению контактного сопротивления аморфных пленок вследствие протекания при прогреве процессов кристаллизации никеля и боридов никеля.

6. На основании проведенного исследования и многочисленных промышленных испытаний предложен технологический регламент электрохимического осаждения покрытия Ni-B вместо золота на печатные платы, вместо палладия на ламели печатных плат, вместо серебра при изготовлении различного рода контактирующих устройств, освоенный в промышленных условиях на ряде предприятий республики.

Основные положения диссертации опубликованы в работах :

1. Новоторцева И.Г., Гаевская Т.В., Цыбульская Л.С. Особенности электрохимического осаждения сплава никель-бор// Вестник БГУ. Сер.2. -1994, №2. -С.16-20.
2. Свиридов В.В., Гаевская Т.В., Цыбульская Л.С., Новоторцева И.Г. Свойства пленок никель-бор, полученных химическим и электрохимическим способами // Гальванотехника и обработка поверхности. -1994. -Т.3, № 1. -С.24-28.
3. Новоторцева И.Г., Гаевская Т.В., Цыбульская Л.С., Ивашкевич Л.С. Электрохимическое получение и свойства пленок никель-бор// Вестн АНБ. Сер. хим.нав. -1995, № 2. -С.50-55.
4. Новоторцева И.Г., Гаевская Т.В. Исследование поверхностных слоев электрохимически осажденных пленок системы Ni-B методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии// Неорганические материалы. -1995. -Т.31, № 8. -С.1053-1058.
5. Новоторцева И.Г., Гаевская Т.В. Электронно-микроскопическое исследование начальных стадий электроосаждения пленок никель-бор// Вестник БГУ. Сер.2. -1995, №1. -С.11-14.
6. Новоторцева И.Г., Гаевская Т.В. Влияние содержания бора на коррозионно-электрохимическое поведение пленок никель-бор// Вестник БГУ. Сер.2. -1995, № 2. -С.23-27.
7. Гаевская Т.В., Новоторцева И.Г., Цыбульская Л.С. Электрохимическое осаждение пленок никель-бор// Журнал прикладной химии. -1995. -Т.68, вып.4. -С.587-592.

8. А.С. СССР № 1784664. Электролит для осаждения сплава никель-бор / Гаевская Т.В., Новоторцева И.Г., Цыбульская Л.С., Свиридов В.В., Бралицкий Г.А. Оpubл. 30.12.92. Бюл. № 48.
9. Патент Беларуси № 30. Электролит для осаждения сплава никель-бор / Богдашич Т.В., Морозов А.П., Островская Д.Г., Чернова Т.А., Гаевская Т.В., Новоторцева И.Г., Цыбульская Л.С. Оpubл. 31.05.93.
10. Гаевская Т.В., Цыбульская Л.С., Семеняшко В.А., Новоторцева И.Г. Пленочные никель-бор покрытия. Их свойства и области применения// Новые материалы и технологические процессы в производстве печатных плат. Тез. докл. конф. - Ленинград, 1991. -С.142-143.
11. Гаевская Т.В., Цыбульская Л.С., Новоторцева И.Г., Ракович Е.В. Химические и гальванические никель-бор покрытия и их свойства / Совершенствование технологий гальванических покрытий. Тез. докл. конф. - Киров, 1991. -С.38.
12. Свиридов В.В., Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В., Новоторцева И.Г., Ракович Е.В. Образование пленок никель-бор при реакциях химического и электрохимического осаждения и особенности их термостимулируемых превращений// Тонкие пленки в электронике. Тез. докл. совещ. - Улан-Удэ, 1992. -С.229-232.
13. Новоторцева И.Г., Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В., Радревский А.П., Яковлев И.П., Морозов А.П., Богдашич Т.В. Применение покрытий никель-бор в производстве печатных плат// Маркетинг, технология и оборудование микросварки-пайки в производстве изделий электронной техники. Тез. докл. конф. - Воронеж, 1992. -С.68.
14. Новоторцева И.Г., Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В. Электрохимически осажденные пленки никель-бор и их свойства// Тонкие пленки в электронике. Тез. докл. конф. - Йошкар-Ола, 1994. -С.34-38.
15. Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В., Новоторцева И.Г. Применение покрытий никель-бор в радио- и микросэлектронике// Новые материалы и технология. Тез. докл. конф., 1994. -С.197.
16. Новоторцева И.Г. Структура и свойства электрохимически осажденных пленок никель-бор// Материалы научн. конф. молодых ученых БГУ. - Минск, 1994. -С.39.



РЕЗЮМЕ

Новоторцева Ирина Георгиевна

"Формирование, структура и свойства электрохимически осаждаемых пленок никель-бор"

Никель, бор, пленка, электроосаждение, структура, коррозия, микротвердость, РГ, РФЭС, ЭМ

Цель работы - изучение закономерностей электроосаждения пленок Ni-B, фазового состава, химического состояния никеля и бора на поверхности и в объеме пленок, исследование структуры и структурно-фазовых превращений при термообработке, установление взаимосвязи между составом, структурой и свойствами пленок в зависимости от содержания бора.

Установлено, что использование в процессе электроосаждения декагидробората натрия позволяет получать пленки Ni-B с широким диапазоном содержания бора (от десятых долей до 30 ат.%). Выявлен характер влияния на состав пленок условий формирования (состав раствора, плотность тока, температура). Методами рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеновской фотоэлектронной и оже-спектроскопии, электронной и сканирующей микроскопии исследован состав и состояние поверхности пленок Ni-B, особенности структуры и структурно-фазовых превращений пленок при термообработке. Показано, что в зависимости от количества осаждающегося с никелем бора получаются как поликристаллические (до 16 ат.%), так и аморфные пленки (более 16 ат.%), что определяет характер протекания кристаллизационных процессов при прогреве, связанных с образованием фаз боридов Ni₃B и Ni₂B. Для электроосажденных пленок Ni-B характерно отсутствие окисленных состояний никеля и бора по всей толщине пленок. Термообработка приводит к обогащению поверхности соединениями бора. Окисление прогретых на воздухе поликристаллических пленок протекает только на поверхности, а аморфных и в глубине. Установлена взаимосвязь между составом, структурой, состоянием поверхности и свойствами пленок Ni-B (коррозионная стабильность, микротвердость, контактное электросопротивление). В среде кислот аморфные пленки имеют более высокую коррозионную стабильность, чем поликристаллические. Микротвердость пленок составляет 6000-8000 Н/мм², после прогрева - 9000-13000 Н/мм² в зависимости от содержания бора. Показана возможность практического использования пленок Ni-B вместо драгоценных металлов при изготовлении изделий радио- и микроэлектроники.

Новаторцана Ірына Георгіеўна
 "Фарміраванне, структура і ўласцівасці электрахімічна
 асаджаемых плёнак нікель-бор"

Нікель, бор, электраасаджэнне, структура, карозія, мікрацвёрдасць,
 РГ, РФЭС, ЭМ.

Мэта працы - вывучэнне заканамернасцяў электраасаджэння плёнак Ni-B, фазавага складу, хімічнага стану нікелю і бора на паверхні і ў аб'ёме плёнак, даследаванне структуры і структурна-фазавых пераўтварэнняў пры нагрэве, вызначэнне ўзасмасувалы паміж складам, структурай і ўласцівасцямі плёнак у залежнасці ад утрымання бора.

Вызначана, што выкарыстанне ў працэсе электраасаджэння дэкагідрабарата натрыю дазваляе атрымаваць плёнку Ni-B з шырокім дыяпазнам утрымання бора (ад дзесятых да 30 ат.%) і высветлен характар уплыву на склад плёнак умоў фарміравання. Метадамі рэнтгенафазавага аналізу, дыферэнцыяльнай сканіруючай каларыметрыі, электроннай мікраскапіі даследаван склад і стан паверхні плёнак Ni-B, асаблівасці структуры і структурна-фазавых пераўтварэнняў плёнак пры тэрмічнай апрацоўцы. Паказана, што ў залежнасці ад колькасці бору атрымліваюцца як полікрышталічныя (менш за 16 ат.%), так і аморфныя плёнкі (больш за 16 ат.%), што вызначае характар працякання крышталізацыйных працэсаў пры прагрэве, якія звязаны з утварэннем фаз барыдаў Ni_3B і Ni_2B . Для электраасаджаных плёнак Ni-B уласціва прысутнасць акісленага стану нікелю і бора на ўсёй таўшчыні плёнак. Тэрмаапрацоўка прыводзіць да ўзбагачэння паверхні злучэннямі бора. Акісленне прагрэтых на паветры полікрышталічных плёнак працякае толькі на паверхні, а аморфных - і ў глыбіні. Вызначана ўзасмасуваль паміж складам, структурай, станам паверхні і ўласцівасцямі плёнак Ni-B (карызійная стабільнасць, мікрацвёрдасць, каптактнае электрасупраціўленне). У асяроддзі кіслот аморфныя плёнкі маюць больш высокую каразійную стабільнасць, чым полікрышталічныя. Мікрацвёрдасць плёнак складае 6000-8000 Н/мм², пасля прагрэву - 9000-13000 Н/мм², у залежнасці ад утрымання бора. Паказана магчымасць практычнага выкарыстання плёнак Ni-B замест высакародных металаў для вырабаў радыё- і мікраэлектронікі.

Summary

Novotortseva Irina Georgievna

Formation, structure and properties of electrochemically deposited nickel-boron films.

Nickel, boron, film, electrodeposition, structure, corrosion, microhardness, XRD, XPS, EM.

The aim of the work was to study the regularities of Ni-B films electrodeposition, the phase composition, the chemical state of nickel and boron on the films surface and their bulk and to establish relationship between the films composition, structure and properties depending on boron content.

It was established that using the sodium decahydroborate in electrodeposition process makes it possible to obtain Ni-B films with wide range of boron content (from a few tenth to 30 at.%). The character of formation conditions (solution composition, current density, temperature) effect upon the films composition was revealed. By means of x-ray diffraction analysis, differential scanning calorimetry, x-ray photoelectron and Auger-spectroscopy, transmission and scanning electron microscopy methods the composition and surface state of Ni-B films, the peculiarities of their structure and structural-phase transformations under the thermal treatment were investigated. It was shown that depending on boron quantity, coprecipitated with nickel, the polycrystalline films (< 16 at.% B) as well as amorphous ones (>16 at.% B) can be obtained. It determines the character of crystallization process under the heating connected with boride phases Ni₃B and Ni₂B formation. Electrodeposited Ni-B films are characterized by presence of oxidized nickel and boron states through the whole film thickness. Heat treatment results in film surface enrichment with boron compounds. Oxidation of polycrystalline films, heated in air, takes place only on their surface, but of amorphous ones-in their depth too. The correlation between the Ni-B films composition, structure, surface state and properties (corrosion stability, microhardness, contact electroresistance) was established. In acidic medium the amorphous films posses higher corrosion stability than the polycrystalline ones. Film hardness is 6000-8000 N/mm², after the heating 9000-13000 N/mm² depending on boron content. Possibility to use Ni-B films instead of precious metals for the radio and microelectronic products making was shown.

Подписано к печати 10.04.96 Формат 60x84/16.

Бумага № 3. Печать офсетная. Усл.печ.л. 1.5. Усл. краскоот. 1.5.

Тираж 100 экз. Заказ № 142 Белгосуниверситет, 220050, Минск,
пр.Скярны 4.

Отпечатано на ротапринтере Белгосуниверситета.

220050, Минск, Бобруйская, 7.