

**УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
"БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ"**

УДК 621.382.002

КУЗЬМАР ИННА ИОСИФОВНА

**ФОРМИРОВАНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ
С УПРОЧНЯЮЩЕЙ ФАЗОЙ ИЗ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ**

Специальность **05.27.06** – технология и оборудование для
производства полупроводников, материалов и приборов
электронной техники

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 2003

Работа выполнена в Учреждении образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники".

Научные руководители: д.т.н., академик НАН Б, профессор
Достанко Анатолий Павлович
(БГУИР, кафедра электронной техники и технологий)
к.т.н., профессор
Хмель Александр Александрович
(БГУИР, проректор по учебной работе БГУИР)

Официальные оппоненты: д.т.н., профессор
Курмашев Виктор Иванович
(Инженерный Центр "Плазмотек"
НАН Беларуси)

к.ф.-м.н.,
Гребчиков Сергей Степанович
(Государственное научное учреждение
"Институт физики твердого тела и
полупроводников" НАН Беларуси)

Оппонирующая организация: *Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем БГУ*

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Тонкопленочные системы металлизации на основе благородных металлов, полученные электрохимическим методом, широко применяются в электронной технике при изготовлении многочисленных прецизионных деталей, конструкций приборов и устройств. Однако современный уровень развития микро и радиоэлектроники и жесткая конкуренция среди производителей выдвигают новые требования к основным показателям их производства. Особое значение приобретают увеличение функциональных возможностей изделий, снижение потребляемой мощности, повышение качества выпускаемой продукции, обеспечение гарантированного уровня надежности при одновременном снижении их стоимости.

Анализ развития электрохимических процессов в радиоэлектронике показывает, что эффективным направлением экономии благородных металлов является получение композиционных электрохимических покрытий (КЭП) путем введения в металлическую матрицу твердых дисперсных частиц (Р.С. Сайфуллин, Г.В. Гурьянов). Однако при этом наблюдается существенное ухудшение электрофизических свойств тонких пленок из-за значительных (0,01-10 мкм) размеров внедряемых частиц. Перспективным представляется использование в качестве твердой фазы наноразмерных частиц ультрадисперсных алмазов, производство которых широко налажено в Беларуси. В зарубежной и отечественной печати отсутствуют сведения по использованию в качестве дисперсной фазы ультрадисперсного алмаза (УДА) при формировании тонкопленочных контактных систем на основе серебра из неводных электролитов.

Внедрение частиц ультрадисперсных алмазов в тонкие электрохимические покрытия, применение периодических токов и программируемых режимов электролиза позволяет получать тонкопленочные материалы с высокой износ- и коррозионной стойкостью, стабильным контактным сопротивлением, управлять преимущественной ориентацией, размерами кристаллитов и топографией поверхности формируемых слоев, существенно интенсифицировать технологический процесс электролиза. Однако механизм воздействия наночастиц дисперсной фазы на поляризацию электродов, кристаллизацию тонких пленок в настоящее время не изучен. Не исследованы закономерности влияния нестационарных режимов на элементарные стадии зарождения и роста кристаллов в присутствии частиц ультрадисперсного алмаза.

Поиск новых процессов при решении задач гальванотехники характеризуется эмпирическим подходом, но современные темпы развития промышленности и новых технологий требуют усовершенствования методологических подходов в поиске оптимальных режимов. В настоящее время накоплен большой опыт в области теории процессов электроосаждения металлов с использованием постоянных и периодических токов. Однако отсутствует обстоятельное, применительно к конкретной системе "электродит - наночастицы ультрадисперсного алмаза – электрод", исследование влияния различных параметров нестационарных и программируемых режимов электролиза на концентрационные изменения участвующих в электрохимической реакции ионов в диффузионном электрическом слое. Поэтому представляется перспективным исполь-

зование математического моделирования для изучения закономерностей процесса формирования покрытий "серебро-ультрадисперсный алмаз" и прогнозирования его оптимальных режимов.

Диссертационная работа устранит указанные недостатки, позволит изучить механизм образования осадков, с применением методов математического моделирования обосновать научный подход к выбору эффективных режимов осаждения, создаст научную основу для широкого использования композиционно-модифицированных структур "серебро-ультрадисперсный алмаз" в промышленности.

Связь работы с крупными научными программами, темами. Работа выполнялась в Учреждении образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" в рамках ГБЦ № 4604/97, договора № 4803/96, договора № 3237/4.02 по заданию 4.02 ГНТП «Алмазы», договора № 005-134-97/4803-01/97 по заданию 02.09 ГНТП "Диагностика, медицинская техника и оборудование", где автор являлась исполнителем; автор также являлась ответственным исполнителем ГБЦ 1732/00 и ГБЦ 1736/01 (гранты Министерства образования республики Беларусь), а также х/д № 01-1076 с УП "Завод Транзистор" НПО "Интеграл".

Цель и задачи исследования. Целью работы является установить закономерности образования кластерных структур "серебро - ультрадисперсный алмаз" в условиях стационарных и нестационарных режимов электролиза и разработать на их основе технологические процессы формирования электрохимических покрытий с улучшенными характеристиками для изделий электронной техники.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- провести анализ основных закономерностей формирования кластерных структур, полученных электрохимическим методом; обобщить известные экспериментальные данные о процессах получения композиционных покрытий с наноразмерными частицами в качестве упрочняющей фазы;
- разработать программно-управляемый комплекс нестационарного электролиза для формирования покрытий с улучшенными характеристиками;
- установить закономерности формирования композиционных покрытий "серебро-ультрадисперсный алмаз" в условиях стационарного и нестационарного электролиза;
- исследовать начальные стадии электрокристаллизации, морфологию поверхности, физические и защитные свойства серебряных покрытий (износостойкость, удельное и контактное сопротивление, паяемость, коррозионную стойкость и др.) в зависимости от режимов электролиза и состава электролита;
- на основании полученных результатов и выводов разработать технологические процессы формирования электрохимических покрытий с улучшенными характеристиками в режимах стационарного и нестационарного электролиза для изделий электронной техники.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являются серебряные покрытия и композит "серебро-ультрадисперсный алмаз", полученные с использованием нестационарных режимов электролиза. Предметом исследования являются

закономерности и физико-химические процессы, происходящие в объеме электролита, в прикатодной области и на поверхности композиционных электрохимических покрытий, полученных при различных режимах электролиза, а также их физико-механические и защитные свойства.

Гипотеза. В работе сделано предположение, что введение в состав электролита серебрения на основе гексациано(II)-феррата калия частиц ультрадисперсного алмаза изменяет механизм электрокристаллизации гальванических покрытий и приводит к улучшению их физических и защитных свойств.

Методология и методы проведенного исследования. Для построения математических моделей использовались уравнения электрохимической кинетики, кинетические свойства дисперсных систем и законы коллоидной химии применительно к системам "электролит – наноразмерные дисперсные частицы".

Исследование электрохимических процессов на границе "электрод-электролит" проводили с использованием потенциостата ПИ-50-1 и программатора ПР-8 в стандартной стеклянной электрохимической трехэлектродной ячейке. Для оценки равномерности распределения дисперсной фазы по поверхности и объёму осадка использовали электронный сканирующий Оже-спектрометр (Scanning Auger Multiprobe) PHI-660 фирмы Perkin Elmer (США), субструктуру серебряных покрытий изучали на установке ДРОН-3, морфологию поверхности покрытий – на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) модели JSM-50A и Stereoscan-360; для регистрации начальных стадий кристаллизации применяли атомно-силовой микроскоп, входящий в состав экспериментального комплекса НАНОТОП-202.

Научная новизна и значимость полученных результатов.

1. Впервые установлены закономерности формирования серебряных покрытий, модифицированных наноразмерными частицами ультрадисперсного алмаза в условиях стационарного и нестационарного электролиза, учитывающие образование агломератов в результате процесса коагуляции коллоидных частиц в электролите-суспензии, их перемещение в приэлектродный слой под действием гидродинамических сил, активирование и экранирование частицами поверхности электродов, выталкивание частиц растущим осадком, а также влияние нестационарных режимов электролиза на стадии зарождения и роста покрытий "серебро-ультрадисперсный алмаз".
2. Разработана физико-математическая модель массопереноса, которая в отличие от известных учитывает присутствие дисперсной фазы в электролите и влияние нестационарных режимов электролиза, и позволяет рассчитать концентрации разряжающихся на электродах ионов и частиц ультрадисперсного алмаза при воздействии на процесс электролиза постоянного, импульсного и реверсированного токов.
3. Установлено, что использование ультрадисперсного алмаза приводит к изменению кинетики электроосаждения из электролита серебрения вследствие того, что наночастицы оказывают не только активирующее, но и экранирующее воздействие на поверхности электродов; выявлены граничные условия этих явлений.
4. Показано, что включение ультрадисперсного алмаза в структуру тонких пленок снижает на 5-6 % их удельную электропроводность вследствие увеличения значений

параметра кристаллической решетки и внутренних напряжений второго рода, но не ухудшает контактного сопротивления материала вследствие улучшения топографических характеристик поверхностей.

Практическая значимость полученных результатов.

1. Разработан программно-управляемый комплекс нестационарного электролиза "Композит", позволяющий изменять автоматически по программе форму тока - постоянный, импульсный, реверсированный; его амплитуду до 15 или 25 А; длительности прямого и обратного импульсов и паузы между ними от 0,02 до 10 с; а также длительности работы установки в различных режимах от 1 до 99 мин.
2. Разработаны математическая модель и алгоритмы численного решения, позволяющие проводить моделирование процессов, происходящих в электролите серебрения в присутствии частиц ультрадисперсного алмаза в условиях стационарного и нестационарного электролиза. И на их основе прогнозировать свойства и оптимизировать процесс электроосаждения тонкопленочных материалов.
3. Установлены режимы нестационарного электролиза и предложен оригинальный состав электролита серебрения, обеспечивающие повышение в 2-5 раза скорости осаждения, снижение толщины тонких пленок 2-3 раза без ухудшения электрофизических и защитных свойств, позволяет получить значительный экономический эффект за счет экономии электроэнергии и драгметаллов.
4. Разработаны технологии серебрения, отличающиеся тем, что для подложек из латуни и бериллиевой бронзы после стандартных операций (обезжиривание, травление, активирование) предложено без дополнительных операций предварительного серебрения или амальгамирования в качестве основного использовать электрохимическое композиционное покрытие "серебро-ультрадисперсный алмаз", сформированное в условиях нестационарного электролиза, а для выращивания объемных серебряных выводов на кремниевых пластинах - использовать разработанный электролит, вместо токсичного цианистого электролита, и программируемые режимы электролиза, что позволило увеличить производительность труда и равномерность распределения покрытий по пластине, обеспечило получение высоконадёжных контактов с пониженным переходным сопротивлением.
5. Результаты диссертационной работы внедрены на УП "Завод Транзистор" НПО "Интеграл" (г. Минск) при разработке технологических процессов серебрения выводных рамок ИМС КР 1533 и К 561 и формирования объемных серебряных выводов для изделий 1N60P, 1N4148, FMMD914, и используются в Учреждении образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (г. Минск) в учебном процессе при чтении лекций по курсу "Технология РЭУ и автоматизация производства", для совершенствования фундаментальной подготовки студентов по специальности Т08.01.00 "Проектирование и производство РЭС".

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Формирования серебряных покрытий с ультрадисперсными алмазами приобретает следующие особенности, обусловленные наноразмерными частицами включаемой фазы: коагуляция частиц ультрадисперсного алмаза в агломераты с размером 30-100 нм;

их транспортировка из объема электролита–суспензии в приэлектродный слой под действием преимущественно гидродинамических сил; удерживание частиц ультрадисперсного алмаза у катода, активирование и экранирование его поверхности; выталкивание частиц растущим осадком и их соосаждение с металлической матрицей.

2. Включение в состав металлической матрицы частиц ультрадисперсного алмаза изменяет механизм электрокристаллизации покрытий электрохимическим методом таким образом, что при концентрации дисперсной фазы менее 8 г/л скорость происходящих на электродах реакций определяется механическим активирующим воздействием на электроды движущимися частицами, а при повышении концентрации - экранированием частицами ультрадисперсного алмаза поверхности катода, увеличением поляризации и замедлением процесса электролиза.

3. Электроосаждение в условиях нестационарных режимов электролиза при $i_{\text{макс}} = 1 \text{ А/дм}^2$, $q=5$, $f=10 \text{ Гц}$ (для импульсного тока) и $\tau_{\text{пр}} : \tau_{\text{обр}} = 80:20 \text{ мс}$ (для реверсированного тока) позволяет формировать мелкокристаллические серебряные покрытия, характеризующиеся повышением на 50-70 % микротвердости, на 10-40 % износостойкости, на 18-43 % защитных свойств в отличие от покрытий, полученных на постоянном токе.

4. Технология формирования объемных серебряных выводов на кремниевых пластинах с использованием нестационарных режимов электролиза обеспечивает повышение равномерности распределения покрытий по пластине, увеличение производительности труда и позволяет экономить драгметаллы и электроэнергию.

Личный вклад соискателя. Основные научные и практические результаты диссертации, положения, выносимые на защиту, разработаны и получены лично соискателем или при его непосредственном участии. Личный вклад автора заключается в подготовке и проведении теоретического анализа основных закономерностей формирования композиционно–модифицированных кластерных структур, построении физико–математической модели и ее практическом использовании для расчета параметров электролиза с помощью ЭВМ, в подготовке и постановке исследований структуры тонких пленок, в проведении измерений механических, электрических и защитных свойств серебряных покрытий и нанокompозита "серебро–ультрадисперсный алмаз". Определение цели и задач исследований, интерпретация и обобщение полученных результатов проводилось совместно с научными руководителями академиком НАН РБ, д.т.н., профессором Анатолием Павловичем Достанко и к.т.н., профессором Александром Александровичем Хмылем.

Апробация результатов диссертации. Материалы, вошедшие в диссертационную работу, докладывались и обсуждались на 16 конференциях, в том числе – десяти международных, а также международном семинаре и опубликованы в сборниках материалов конференций и семинаров (11 работ) и тезисов конференций (8 работ): III республиканской научно-технической конференции "Новые материалы и технологии" (Минск, 1998 г.); VI, VII, VIII республиканских научных конференциях аспирантов и студентов "Физика конденсированных сред" (Гродно, 1998 г., 1999 г., 2000 г.); IV, V,

VII международной конференции "Современные средства связи" (Нарочь, Республика Беларусь, 1999 г., 2000 г., 2002 г.); республиканской научно-технической конференции МАТЕХ-2000 (Гомель, 2000 г.); 51 ежегодной конференции международного электрохимического общества "Electrochemistry at the Turn of the Millennium" (Варшава, Польша, 2000 г.); международном научно-техническом семинаре "Современные проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств" (Новополоцк, 2000 г.); международной конференции ICES-2000 (Стокгольм, Швеция, 2000 г.); IV белорусском семинаре по сканирующей зондовой микроскопии (Гомель, 2000 г.); международной конференции "Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности" (Москва, Россия, 2001 г.); международной научно-практической конференции "Современные информационные и электронные технологии" (Одесса, Россия, 2001 г.); II Международной научно-технической конференции "Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств" (Новополоцк, Беларусь, 2002 г.); ICES-2002: Proceed. of 21th Intern. Confer. on Electrical Contacts (Zurich, Switzerland, 2002 г.).

Опубликованность результатов. Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 24 печатных работах общим объемом 83 страницы, в том числе: 8 статей в научно-технических журналах, 8 статей в сборниках материалов конференций и семинаров, 8 тезисов докладов в сборниках тезисов конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из общей характеристики, пяти глав с краткими выводами по каждой главе, заключения, списка использованных источников и приложений. Она включает 160 страниц, в том числе: 91 страницу машинописного текста, 54 рисунка на 45 страницах; 25 таблиц на 15 страницах; библиографию из 167 наименований на 14 страницах и 3 приложения на 3 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В общей характеристике работы определено основное направление, обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и задачи работы, изложены положения, выносимые на защиту, охарактеризована научная новизна, научная и практическая значимость полученных в работе результатов.

В первой главе показано, что покрытия на основе серебра широко используются в электронной промышленности, однако они имеют низкую твердость, износостойкость и защитные свойства. Проведен анализ существующих подходов к описанию процесса формирования композиционных электрохимических покрытий. Показано, что в настоящий момент механизм формирования покрытий с коллоидной фазой до конца не изучен и не систематизирован. В литературе отсутствует количественное описание сил действующих на частицу, не изучены начальные стадии кристаллизации, являющиеся определяющими структуру и физико-механические свойства КЭП. Отмечено, что для улучшения физических свойств серебряных покрытий в электролит серебрения вводятся добавками органической и неорганической природы. Вводимые частицы дисперсной фазы имеют микронные и субмикронные размеры. Эти включе-

ния приводят к повышению микротвердости, износостойкости и защитных свойств покрытий, но и являются причиной значительного снижения электропроводности, емкости и контактного сопротивления композитов на основе серебра. Показаны основные преимущества соосаждения металлов с высокодисперсными твердыми частицами. Проведенный анализ выявил, что присутствие дисперсной фазы в электролите-сuspензии и применение нестационарных режимов электролиза оказывают существенное влияние на структуру, физико-механические и защитные свойства тонких пленок и позволяют формировать многослойные покрытия со слоями, отличающимися между собой структурой и свойствами.

Предложено использовать в качестве дисперсной фазы наночастицы ультрадисперсного алмаза. Это новый класс синтетических алмазов, который в последнее время находит широкое применение в качестве добавки при электроосаждении различных металлов, его применение позволяет повысить физико-механические и защитные свойства покрытий. Показано, что в литературных источниках не рассматривается влияние наночастиц ультрадисперсного алмаза на механизм формирования покрытий на основе благородных металлов, в частности, серебра, его структуру, морфологию, механические, электрические и защитные свойства. Отмечено, что не изучено влияние нестационарных режимов электролиза на процесс получения композита на основе серебра с наночастицами ультрадисперсного алмаза в качестве дисперсной фазы [12, 13, 15, 18, 19].

Во второй главе проведен анализ состава электролита серебрения на основе гексациано(II)-феррата калия и выявлено, что в растворе присутствуют следующие ионные и молекулярные формы: $[H^+]$, $[Ag^+]$, $[CNS^-]$, $[CN^-]$, $[CO_3^{2-}]$, $[OH^-]$, $HCNS$, HCN , $[HCO_3^-]$, H_2CO_3 , $[Ag(CN)_2^-]$, $AgCNS$, $[Ag(CNS)_2^-]$, $[Ag(CN)_2CNS^{2-}]$, $[Fe(CN)_6^{4-}]$. Отработаны методики для изучения кинетических закономерностей, механизма формирования, структуры, физико-механических и защитных свойств покрытий, электроосажденных из электролита серебрения без и с добавкой ультрадисперсного алмаза. Результаты исследований были проанализированы и представлены в диссертационной работе с учетом статистической обработки [5, 24]. Для получения покрытий электрохимическим методом в условиях нестационарного электролиза разработан программно-управляемый автоматизированный комплекс нестационарного электролиза "Композит", позволяющий изменять автоматически по программе форму тока - постоянный, импульсный, реверсированный; его амплитуду до 15 или 25 А; длительности прямого и обратного импульсов и паузы между ними от 0,02 до 10 с; а также длительности работы установки в различных режимах от 1 до 99 мин.

Третья глава диссертации посвящена теоретическим аспектам процесса формирования кластерных структур на основе серебра с наноразмерными частицами дисперсной фазы. Установлен механизм электрокристаллизации серебряных покрытий и композита "серебро-ультрадисперсный алмаз", учитывающий образование агломератов в результате процесса коагуляции коллоидных частиц в электролите-сuspензии, их перемещение в приэлектродный слой под действием гидродинамических сил, диффузию по поверхности катода, активирование и экранирование поверхности электродов, выталкивание частиц растущим осадком и их цементирование металлической матрицей [14].

На первой стадии на частицу оказываются комплексное воздействие сил: тяжести и выталкивающей архимедовой (седиментационный механизм), электрофоретической, гидродинамической, электроосмотической, межмолекулярной, а также броунского движения и давления расклинивающей прослойки (рис. 1).

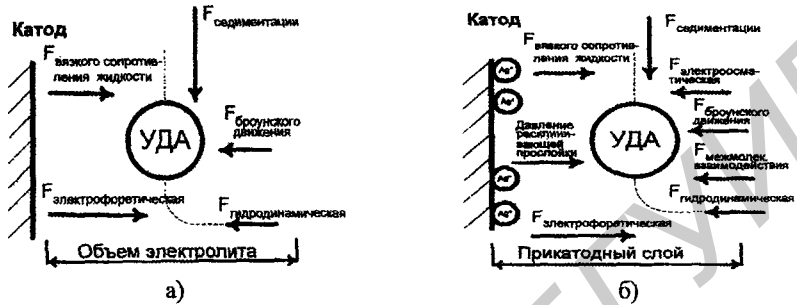


Рис. 1. Соотношение сил, действующих на дисперсную частицу УДА в объеме электролита-суспензии (а) и при транспортировке в приэлектродную область (б)

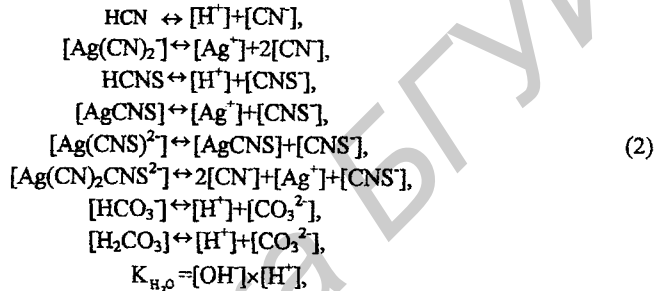
Вероятность включения наночастиц в осадок определяется суперпозицией всех действующих сил. С уменьшением размера диспергированных частиц снижается влияние седиментационного механизма, но вследствие малого размера частиц усиливается влияние хаотического броунского движения, которое не зависит от скорости движения жидкости и приводит к выравниванию концентрации дисперсной фазы в объеме электролита-суспензии. А так как прижимающая электроосмотическая сила определяется разностью объемных долей частиц в объеме электролита и у поверхности электрода, то отмечается некоторое усиление влияние электроосмотической составляющей. Силы межмолекулярного взаимодействия и сила вязкого сопротивления жидкости чрезвычайно малы и не оказывают существенного воздействия на процесс перемещения частицы в приэлектродную область. Анализ скоростей перемещения частиц ультрадисперсного алмаза в объеме электролита к катоду под воздействием соответствующих сил показал, что скорость осаждения КЭП сравнима со скоростью движения наночастиц под воздействием электроосмотических сил, поэтому концентрационное перенапряжение играет важную роль при формировании тонкого осадка. Перемещение наночастиц УДА в приэлектродный слой в условиях перемешивания определяется циркуляцией электролита-суспензии (гидродинамическая составляющая).

В приэлектродном слое ионы серебра и частицы УДА перемещаются под воздействием диффузии, конвекции, миграции. Для изучения этого этапа в процессе формирования композита рассчитали концентрационные изменения в приэлектродном слое при наложении поляризующего тока.

Анализ существующих подходов к описанию диффузионно-электрических процессов, происходящих в прикатодной области при различных условиях электролиза, позволил синтезировать физико-математическую модель, которая адекватно описывает концентрационные изменения в электролите серебрения на основе гексациано(II)-феррата калия. Она базируется на классических законах электрохимии, включает сис-

тему уравнений (1-3) и численно решена с использованием программы Mathcad 7.0 Professional [4, 6, 21, 22].

$$\begin{aligned}
 C_1 &= [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] + [\text{HCNS}] + [\text{HCN}] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3], \\
 C_2 &= [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] + [\text{AgCNS}] + [\text{Ag}(\text{CNS})_2^-] + [\text{Ag}(\text{CN})_2\text{CNS}^{2-}], \\
 C_3 &= [\text{CNS}^-] + [\text{HCNS}] + [\text{AgCNS}] + 2[\text{Ag}(\text{CNS})_2^-] + [\text{Ag}(\text{CN})_2\text{CNS}^{2-}], \\
 C_4 &= [\text{CN}^-] + [\text{HCN}] + 2[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] + 2[\text{Ag}(\text{CN})_2\text{CNS}^{2-}] + 6[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}], \\
 C_5 &= [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3], \\
 C_6 &= [\text{Fe}^{2+}] + 6[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}],
 \end{aligned} \tag{1}$$



$$[C_i]_{x=0} = [C_i]^0; [C_i]_{x=0} = [C_i]^0 \tag{3}$$

Решение уравнений (1-2), которые описывают баланс масс, выраженный через концентрации отдельных компонентов и стехиометрические коэффициенты, дополненных равновесиями и соответствующими значениями термодинамических констант нестойкости при граничных условиях (3), позволило установить распределение ионных и молекулярных форм в объеме электролита при различных значениях pH. В рабочем интервале pH (pH=9-10) в объеме электролита серебрения на основе гексациано(II)-феррата калия преобладают ионные формы $[\text{Ag}(\text{CNS})_2^-]$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$, $[\text{CN}^-]$ и $[\text{CNS}^-]$, которые определяют характер протекающих процессов и качество осадка [20].

На основании полученных значений решена система уравнений (4-5), которая описывает общий перенос тока по металлу и водороду в плоскости, перпендикулярной к поверхности электрода, а также поток ионных форм, не участвующих в электрохимической реакции, что позволило установить распределение ионных форм в прикатодном слое в зависимости от приложенного тока. Чтобы оценить вклад тонкодисперсных частиц в процесс массопереноса систему уравнений дополнили выражением, которое учитывает транспортировку дисперсных наночастиц в прикатодной области [1, 6].

С увеличением плотности катодного тока концентрация ионных и молекулярных форм серебра в приэлектродном слое монотонно уменьшается и в области предельного тока снижается до нуля (рис. 2а, кривые 1-5). В результате разряда роданистого и смешанного роданисто-цианидного комплексов серебра у поверхности катода накапливаются свободные цианид-ионы (рис. 2б). Количество роданид-ионов практически не изменяется. Содержание цианистой и роданистоводородистой кислоты

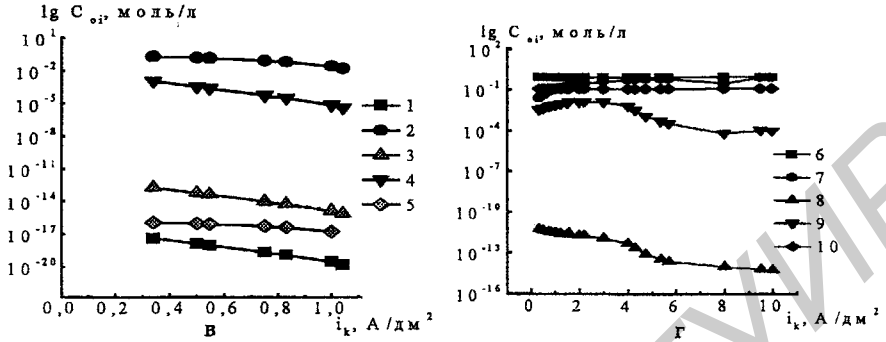


Рис. 2. Распределение концентраций в прикатодном слое в зависимости от плотности катодного тока (а, б): 1 - $[Ag^+]$, 2 - $[Ag(CN)_2^-]$, 3 - $AgCNS$, 4 - $[Ag(CNS)_2^-]$, 5 - $[Ag(CN)_2CNS^-]$, 6 - $[CNS^-]$, 7 - $[CN^-]$, 8 - $HCNS$, 9 - HCN , 10 - $[Fe(CN)_6^{4-}]$

$$\begin{aligned}
 & D_{H^+} \frac{\partial [H^+]}{\partial x} - D_{OH^-} \frac{\partial [OH^-]}{\partial x} + D_{HCNS} \frac{\partial [HCNS]}{\partial x} + D_{HCN} \frac{\partial [HCN]}{\partial x} + \\
 & + D_{HCO_3^-} \frac{\partial [HCO_3^-]}{\partial x} + 2D_{H_2CO_3} \frac{\partial [H_2CO_3]}{\partial x} = \frac{i_{H^+} \delta_c}{F}, \\
 & D_{Ag^+} \frac{\partial [Ag^+]}{\partial x} + D_{Ag(CN)_2^-} \frac{\partial [Ag(CN)_2^-]}{\partial x} + D_{AgCNS} \frac{\partial [AgCNS]}{\partial x} + \\
 & + D_{Ag(CNS)_2^-} \frac{\partial [Ag(CNS)_2^-]}{\partial x} + D_{Ag(CN)_2CNS^-} \frac{\partial [Ag(CN)_2CNS^-]}{\partial x} + \\
 & + D_{UDD} \frac{\partial [UDD]}{\partial x} = \frac{i_{Ag^+} \delta_c}{F}, \\
 & D_{CNS^-} \frac{\partial [CNS^-]}{\partial x} + D_{HCNS} \frac{\partial [HCNS]}{\partial x} + D_{AgCNS} \frac{\partial [AgCNS]}{\partial x} + \\
 & + D_{Ag(CNS)_2^-} \frac{\partial [Ag(CNS)_2^-]}{\partial x} + D_{Ag(CN)_2CNS^-} \frac{\partial [Ag(CN)_2CNS^-]}{\partial x} = 0, \\
 & D_{CN^-} \frac{\partial [CN^-]}{\partial x} + D_{HCN} \frac{\partial [HCN]}{\partial x} + D_{Ag(CN)_2^-} \frac{\partial [Ag(CN)_2^-]}{\partial x} + \\
 & + D_{Ag(CN)_2CNS^-} \frac{\partial [Ag(CN)_2CNS^-]}{\partial x} + D_{Fe(CN)_6^{4-}} \frac{\partial [Fe(CN)_6^{4-}]}{\partial x} = 0, \\
 & D_{CO_3^{2-}} \frac{\partial [CO_3^{2-}]}{\partial x} + D_{HCO_3^-} \frac{\partial [HCO_3^-]}{\partial x} + D_{H_2CO_3} \frac{\partial [H_2CO_3]}{\partial x} = 0, \\
 & D_{Fe^{2+}} \frac{\partial [Fe^{2+}]}{\partial x} + D_{Fe(CN)_6^{4-}} \frac{\partial [Fe(CN)_6^{4-}]}{\partial x} = 0,
 \end{aligned} \tag{4}$$

$$[C_i]_{x=0,0} = [C_i]^0; [C_i]_{x=0,t} = [C_i]^0; [C_i]_{x=0,0} = [C_i]^0; [C_i]_{x=0,t} = [C_i]^0; \left. \frac{\partial C_i}{\partial x} \right|_{x=0,t} = \frac{i_{xi}(t)}{zFD}, \tag{5}$$

уменьшается, резко снижаясь в области второго предельного тока. С введением в электролит УДА повышается концентрация участвующих в массопереносе частиц, а

характер распределения ионных и молекулярных форм серебра при наложении поляризующего тока в приэлектродном слое сохраняется (рис. 3). С увеличением катодного тока концентрация всех ионных форм серебра в приэлектродном слое монотонно уменьшается и в области предельного тока снижается до нуля. Концентрации роданид и цианид содержащих ионных форм существенно не изменяется (рис. 3б).

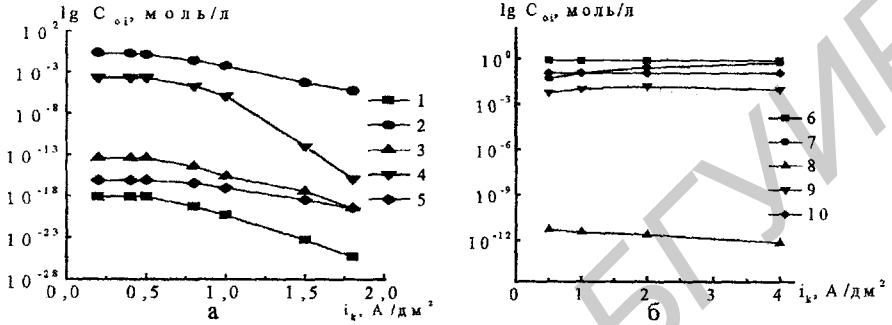


Рис. 3. Распределение концентраций в прикатодном слое электролита серебряния с 5 г/л УДА в зависимости от плотности катодного тока: 1 - $[Ag^+]$, 2 - $[Ag(CN)_2^-]$, 3 - $AgCNS$, 4 - $[Ag(CNS)_2^-]$, 5 - $[Ag(CN)_2CNS^{2-}]$, 6 - $[CNS^-]$, 7 - $[CN^-]$, 8 - $HCNS$, 9 - HCN , 10 - $[Fe(CN)_6^{4-}]$

По результатам моделирования была построена вольтамперная характеристика процесса электроосаждения серебра (рис. 4а). Из результатов теоретических расчетов и экспериментальных исследований видно, что кинетика электроосаждения серебра имеет смешанный характер. При малых значениях потенциала электродная поляризация определяется реакцией разряда цианистого и роданистого комплексов серебра, а при высоких потенциалах – разрядом смешенного цианисто-роданистого комплекса.

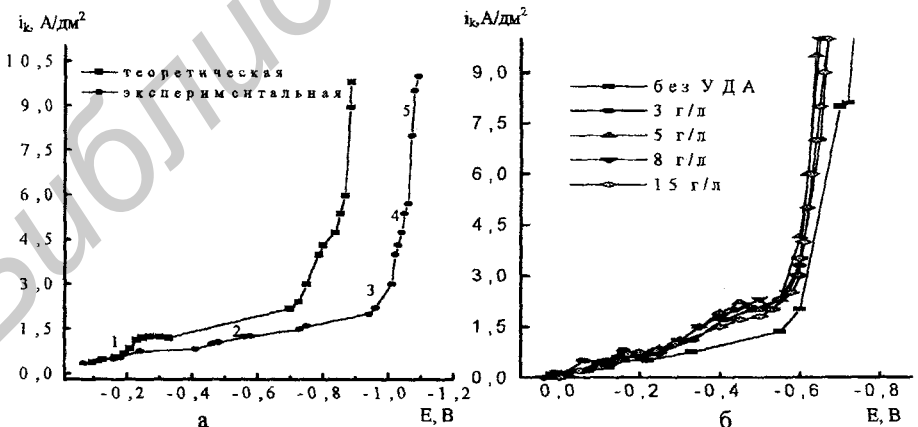


Рис. 4. Вольтамперная характеристика процесса электроосаждения из электролита серебряния без УДА при скорости развертки $v_{раз} = 1$ мВ/с (а) и с УДА при скорости развертки 5 мВ/с (б)

Значение предельного диффузионного тока, найденное по поляризационной характеристике, совпадает с рассчитанным значением, тем самым, подтверждая адекватность предложенной модели. Некоторое расхождение между расчетными и экспериментальными значениями, обусловлено определенной приближенностью ряда кинетических характеристик, допущениями, принятыми при построении модели.

Методом гальваностатического включения проведен теоретический анализ этапа зародышеобразования при формировании нанокompозита. Выявлено, что значение энергии образования трёхмерного зародыша выше для покрытий, полученных из электролита без УДА, что свидетельствует об увеличении скорости зародышеобразования при электрокристаллизации из электролита-суспензии. Использование добавки позволяет снизить радиус зародышей и примерно в два-три раза увеличить их количество на подложке, тем самым значительно интенсифицировать процесс электроосаждения. Полученные расчеты показали, что ультрадисперсный алмаз оказывает активирующее воздействие на процесс зародышеобразования и повышает средство осаждаемого покрытия с чужеродной подложкой.

В *четвертой главе* изучено влияние ультрадисперсного алмаза и режимов электролиза на стадии процесса электрокристаллизации осадка. Методом атомно-силовой микроскопии (рис. 5) и с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 6) изучены начальные стадии зарождения и роста серебряных покрытий и композита "серебро-УДА. Процесс формирования покрытий определяется характеристиками подложки, условиями электролиза и присутствием дисперсной фазы [10, 23].

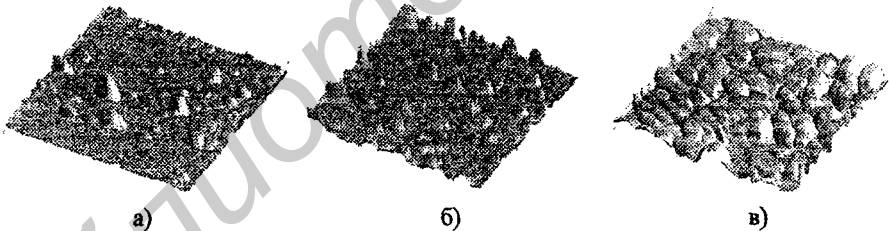


Рис. 5. АСМ снимки серебряных покрытий, осажденных в течение 2 сек из электролита серебрения с 5 г/л УДА на кремний на постоянном ($i_c = 1 \text{ А/дм}^2$) (а); импульсном ($i_{\text{макс}}^{\text{Ф}} = 1 \text{ А/дм}^2$, $f=10 \text{ Гц}$, $q=5$) (б) и реверсированном ($i_{\text{макс}}^{\text{Ф}} = 1 \text{ А/дм}^2$, $\tau_{\text{пр}} : \tau_{\text{обр}} = 900:100 \text{ мс}$) (в) токах

Можно выделить следующие общие стадии электрокристаллизации серебряных покрытий и нанокompозита. В первые несколько секунд процесса на подложке возникают отдельные кристаллиты, которые укрупняются, и постепенно срастаются между собой, сливаясь в крупные агломераты. Образование сплошного осадка происходит по механизму срастания островковых структур. Однако при электрокристаллизации композитов наблюдаются следующие особенности. Дисперсные частицы встраиваются в ступени роста серебряной матрицы, а коагулированные агломераты адсорбируются вблизи кристаллитов с последующим зарастанием осадком. Наблюдается четко выра-

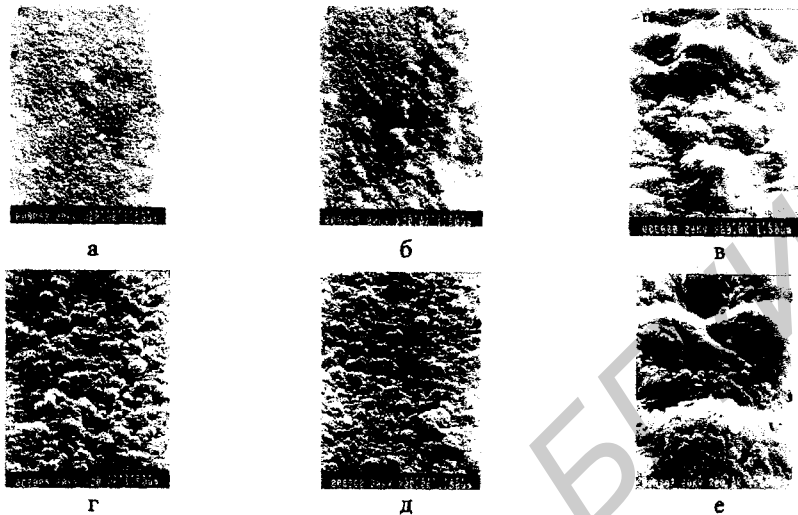


Рис. 6. СЭМ снимки серебряных покрытий (а-в) и нанокompозита "серебро-УДА" (г-е): а, г - время электролиза 2 сек; б, д - время электролиза 12 сек; в, е - время электролиза 120 сек

женная тенденция к округлению кристаллов, что связано с механическим воздействием движущихся частиц УДА на растущие кристаллы. Отмечено проявление зернистости, не характерной для серебряных покрытий, которая с увеличением толщины осадка уменьшается. Она возникает вследствие того, что не встроенные в структуру агломераты УДА вытеснены на поверхность растущего покрытия, а также образования новых структур в результате локальной кристаллизации серебра, центрами которой являются частицы УДА. Применение периодических токов позволяет получить сглаженные слои с изотропным и развитым рельефом, быстрее достичь сплошности осадка, как в случае формирования серебряных покрытий, так и композита "серебро-УДА" [2, 8, 23].

Введение в электролит серебрения УДА изменяет кинетику осаждения и позволяет расширить пределы используемых токов для получения качественного гальванических покрытий. При концентрации дисперсной фазы менее 8 г/л скорость происходящих на катоде реакций увеличивается вследствие механического активирующего воздействия на электроды движущимися частицами. Но при повышении концентрации увеличивается поляризация, замедляется процесс электролиза вследствие экранирования частицами ультрадисперсного алмаза поверхности катода (рис. 4б).

Анализ химического состава покрытий, проведенный методом электронной Оже-спектроскопии, показал, что УДА включается в покрытие, причем максимум распределения приходится на приповерхностные слои ввиду приближенности размера наночастицы к величине диффузионного слоя, вследствие чего они удерживаются у поверхности катода и выталкиваются растущим осадком (рис. 7). Использование нестационарных режимов электролиза позволяет увеличить в 5-7 раз количество вклю-

чаемой в покрытие дисперсной фазы [9, 17].

Результаты исследования методом рентгеновской дифрактометрии тонкой структуры пленок показали, что использование нестационарных режимов электролиза и введение в состав электролита УДА позволяет управлять субструктурой нанокompозита. Отмечено снижение текстурированности покрытий, увеличение значений параметра кристаллической решетки и внутренних напряжений второго рода, уменьшение размера блоков мозаики [3, 11].

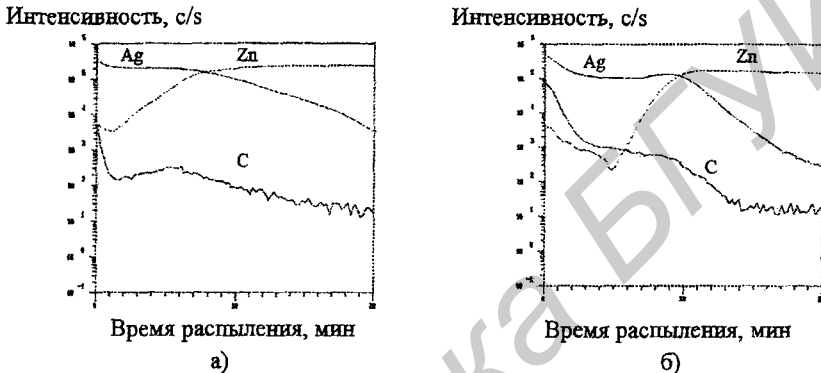


Рис. 7. Оже-профили поверхностей серебряных покрытий (толщина $2,5 \pm 0,3$ мкм), полученных из электролита серебрения без УДА (а) и с 5 г/л УДА (б) на постоянном токе, $i_c = 1 \text{ A/дм}^2$

Введение в электролит ультрадисперсного алмаза и применение нестационарных режимов электролиза позволяет значительно улучшить физические свойства покрытий без существенного ухудшения электрических характеристик. Значение выхода металла по току возрастает. Максимальное значение микротвёрдости наблюдается при концентрации УДА 3-5 г/л (табл.). Износостойкость нанокompозита возрастает в 2-4 раза. Улучшаются защитные свойства (табл.). Применение нестационарных и программируемых режимов электролиза позволяет снизить толщину функциональных покрытий без ухудшения их эксплуатационных свойств [5, 9, 17, 19, 24].

В пятой главе проведен анализ существующих подходов к описанию диффузионно-электрических процессов, происходящих в приэлектродной области при нестационарных условиях электролиза. Поиск новых процессов при решении задач гальванотехники характеризуется эмпирическим подходом, но современные темпы развития промышленности и новых технологий требуют усовершенствования методологических подходов в поиске оптимальных решений.

На основе классических законов электрохимической кинетики, коллоидной химии и представленной физико-математической модели, разработан алгоритм, позволяющий обосновать выбор параметров электролиза и рассчитать необходимое количество дисперсной фазы в электролите-суспензии. Результаты расчета позволяют заранее установить технологические параметры для получения композиционных гальваниче-

ских покрытий требуемого состава [1, 7]. Теоретически рассчитанная допустимая концентрация наночастиц ультрадисперсного алмаза в электролите серебрения для обеспечения агрегативной устойчивости и получения качественных мелкокристаллических покрытий составляет 4,35-5,22 г/л.

Таблица

Влияние состава электролита на свойства покрытий "серебро-УДА"

Свойства	Концентрация УДА в электролите, г/л			
	0	1	5	19
микротвёрдость, МПа	1020	1140	1240	1110
контактное сопротивление, мОм	1,73	1,73	1,83	1,90
коэффициент растекания припоя, %	75,7	77,7	77,0	63,3
ток коррозии, мкА/см ² (толщина покрытия 5±0,2мкм)	1,344	1,094	0,375	0,563

На основе проведенных теоретических расчетов и экспериментальных исследований с использованием автоматизированного комплекса "Композит" разработаны технологические процессы формирования серебряных покрытий на нестационарных и программируемых режимах электролиза и с упрочняющей фазой из ультрадисперсных алмазов для контактных элементов радиоэлектроники, которые позволяют повысить эксплуатационные характеристики покрытий, экономить драгметаллы и электроэнергию [16]. Проведенная опытно-промышленная проверка разработанных процессов подтвердила их высокую экономическую эффективность. Годовой экономический эффект от внедрения результатов диссертационной работы составил 143,937 млн. руб. (в ценах по курсу Нацбанка на 06.06.2002 г.)

В приложении представлены акты о внедрении результатов диссертационной работы в производство и учебный процесс. В производство внедрен технологический процесс формирования объемных серебряных выводов на кремниевых пластинах с использованием нестационарных и программируемых режимов электролиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены закономерности формирования серебряных покрытий с ультрадисперсными алмазами, обусловленные наноразмерными частицами включаемой фазы: коагуляция частиц ультрадисперсного алмаза в агломераты с размером 30-100 нм; их транспортировка из объема электролита-суспензии в приэлектродный слой под действием преимущественно гидродинамических сил; удерживание частиц ультрадисперсного алмаза у катода, активирование и экранирование его поверхности; выталкивание частиц растущим осадком и их соосаждение с металлической матрицей [2, 5, 9, 10, 14, 23].

2. Разработана физико-математическая модель массопереноса, которая в отличие от известных учитывает присутствие дисперсной фазы в электролите и влияние нестационарных режимов электролиза, и позволяет рассчитать концентрации разря-

жающихся на электродах ионов и частиц ультрадисперсного алмаза при воздействии на процесс электролиза постоянного, импульсного и реверсированного токов. Результаты численного моделирования хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными и позволяют прогнозировать свойства и оптимизировать процесс электроосаждения тонкопленочных материалов [1, 4, 6-8, 20-22].

3. Исследован механизм зародышеобразования на чужеродной подложке серебра с последующим постадийным ростом осадка "серебро-ультрадисперсный алмаз" и показано, что введение в электролит частиц ультрадисперсного алмаза приводит к увеличению количества центров зародышеобразования и уменьшению радиуса зародышей. Установлено, что количество ультрадисперсного алмаза, включаемого в осадок, определяется условиями электролиза, причем максимум распределения приходится на приповерхностные слои. Включение в состав металлической матрицы частиц ультрадисперсного алмаза изменяет механизм электрокристаллизации покрытий электрохимическим методом таким образом, что при концентрации дисперсной фазы менее 8 г/л скорость происходящих на электродах реакций определяется механическим активирующим воздействием на электроды движущимися частицами, а при повышении концентрации - экранированием частицами ультрадисперсного алмаза поверхности катода, увеличением поляризации и замедлением процесса электролиза [2, 5, 9, 10, 21].

4. Показано, что включение ультрадисперсного алмаза в структуру тонких пленок снижает на 5-6 % их удельную электропроводность вследствие увеличения значений параметра кристаллической решетки и внутренних напряжений второго рода, но не ухудшает контактного сопротивления материала вследствие улучшения топографических характеристик поверхностей. Электроосаждение в условиях нестационарных режимов электролиза при $i_{\text{нас}}^{\text{ф}} = 1 \text{ А/дм}^2$, $q=5$, $f=10 \text{ Гц}$ (для импульсного тока) и $\tau_{\text{пр}} : \tau_{\text{обр}} = 80:20 \text{ мс}$ (для реверсированного тока) позволяет формировать мелкокристаллические серебряные покрытия, характеризующиеся повышением на 50-70 % микротвердости, на 10-40 % износостойкости, на 18-43 % защитных свойств в отличие от покрытий, полученных на постоянном токе [2, 3, 5, 11, 17, 19, 23].

5. Разработаны технологические процессы формирования серебряных покрытий с упрочняющей фазой из ультрадисперсных алмазов и с применением нестационарных режимов электролиза для контактных элементов электронной техники, которые обеспечивают повышение в 2-5 раза скорости осаждения, снижение толщины тонких пленок 2-3 раза без ухудшения электрофизических и защитных свойств, увеличение производительности труда и позволяют экономить драгметаллы и электроэнергию. Проведенная опытно-промышленная проверка подтвердила высокую экономическую эффективность разработанных процессов [5, 9, 12, 13, 15-18, 24].

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

Статьи в научно-технических журналах

1. Мушовец И.И., Хмыль А.А., Достанко А.П. Моделирование концентрационных изменений при формировании композиционных покрытий серебро-ультрадисперсный алмаз // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2001. – Т. 45, № 3. – С. 116-119.
2. Хмыль А.А., Полевиков В.М., Емельянов В.А., Кушнер Л.К., Чижик С.А., Мушовец И.И. Анализ электрохимических покрытий серебра методами сканирующей зондовой микроскопии и моделирования электрического контакта // Весці Акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2001. – № 3. – С. 10-14.
3. Хмыль А.А., Мушовец И.И., Емельянов В.А., Достанко А.П. Влияние режимов электролиза на субструктуру композитов серебро – ультрадисперсный алмаз // Докл. Нац. акад. наук Беларусі. – 2001. – Т. 45, № 6. – С. 119-121.
4. Мушовец И.И., Достанко А.П., Хмыль А.А. Моделирование диффузионно-электрических процессов при электроосаждении серебра // Весці Акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2001. – № 4. – С. 75-81.
5. Мушовец И.И. Моделирование концентрационного распределения ионов в объёме дидиазоаргентатнороданистого электролита // Известия Белорусской инженерной академии. - 1999. - №1(7)/2. - С. 58–60.
6. Мушовец И.И., Хмыль А.А., Достанко А.П. Разработка моделей управления свойствами тонких серебряных пленок на периодических токах // Известия Белорусской инженерной академии. - 2000. - №1(9)/2. - С. 29-30.
7. Хмыль А.А., Емельянов В.А., Мушовец И.И., Куценко В.М. Программируемые процессы и оборудование для формирования композиционных электролитических покрытий серебро – ультрадисперсный алмаз // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2001. – Т. 9, № 3. – С. 26-34.
8. Хмыль А.А., Ануфриев Л.П., Кузьмар И.И., Осипов А.А. Формирование объемных выводов дискретных приборов микроэлектроники // Известия Белорусской инженерной академии. - 2002. - №1(7)/2. - С. 186 – 188.

Статьи в сборниках материалов конференций и семинаров

9. Достанко А.П., Мушовец И.И., Хмыль А.А. Влияние режимов электролиза и природы электролита на структуру КЭП серебро-УДА // Современные проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Материалы Междунар. научно-технич. семинара / ПГУ. - Новополоцк, 2000.–С.3-6.
10. Khmyl A.A., Kushner L.K., Dostanko A.P., Emelyanov V.V., Mushovetz I.I. Thin film composed materials on base silver and ultradispersed diamonds for electrical contacts // ICEC-2000: Proceed. of 20th Intern. Confer. on Electrical Contacts. - Stockholm, 2000. – P. 297-301.

11. Мушовец И.И., Полевиков В.М., Хмыль А.А. АСМ анализ начальных стадий электрокристаллизации покрытий серебра на поверхности кремния // БелСЗМ-4: Материалы IV Бел. семинара по сканирующей зондовой микроскопии / Гомель: ИММС НАН Беларуси. – Гомель, 2000. – С. 99-102.
12. Хмыль А.А., Мушовец И.И., Емельянов В.А. Субструктура композиционных электрохимических покрытий серебро-ультрадисперсный алмаз // Современные информационные и электронные технологии: Труды междунар. науч.-практич. конф. – Одесса, 2001. – С. 238-239.
13. Кушнер Л. К., Хмыль А. А., Кузьмар И.И. Влияние периодических токов на структуру золотых покрытий // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Материалы II Междунар. научно-технич. конференции / ПГУ. - Новополоцк, 2002. – С. 208-211.
14. Хмыль А.А., Емельянов В.А., Кузьмар И.И., Пась Н.С., Саковец С.И. Электрохимическая металлизация печатных плат на импульсно-реверсированных токах // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Материалы II Междунар. научно-технич. конференции / ПГУ. - Новополоцк, 2002. – С. 155-158.
15. Кузьмар И.И., Хмыль А.А. Механизм формирования композита "серебро-ультрадисперсный алмаз" // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Материалы II Междунар. научно-технич. конференции / ПГУ. - Новополоцк, 2002. – С. 143-146.
16. Khmyl A.A., Emelyanov V.A., Kuzmar I.I., Rozwadowski N. Influence of the technological factors on contact resistance of thin film materials // ICEC-2002: Proceed. of 21st Intern. Confer. on Electrical Contacts. – Zurich (Switzerland), 2002. – P. 223-229.

Тезисы докладов в сборниках конференций

17. Мушовец И.И. Исследование процесса получения износостойких композиционных электрохимических покрытий на основе ультрадисперсного алмаза (УДА) для изделий электронной техники // ФКС: Тез. докл. VI РНК студентов и аспирантов, Гродно, 22-24 апр. 1998 г. - Гр., 1998. - С.136.
18. Кушнер Л.К., Хмыль А.А., Мушовец И.И. Влияние режима электролиза на структуру и свойства золотых покрытий // Новые материалы и технологии: Тез. докл. III РНТК, Минск, 21-22 мая 1998 г. - Минск, 1998. - Т. 3, № 2. - С. 62.
19. Кушнер Л.К., Хмыль А.А., Мушовец И.И. Формирование износостойких композиционных электрохимических покрытий на основе серебра с ультрадисперсным алмазом // Новые материалы и технологии: Тез. докл. III РНТК, Минск, 21-22 мая 1998 г. – Минск, 1998. - Т. 3, № 2. - С. 68-69.
20. Мушовец И.И. Моделирование концентрационных полей на электродах при формировании композиционных электрохимических покрытий на основе серебра // Физика конденсированных сред: Тез. докл. VII респ. науч. конф. студ. и асп., Гродно, 5-7 мая, 1999. – Гр., 1999. - С. 171-172.

21. Мушовец И.И. Моделирование диффузионно-электрических процессов в гексациано-(II)ферратнороданистом электролите серебрения // Физика конденсированных сред. Тез. докл. VIII респ. науч. конф. студ. и асп., Гродно, 3-5 мая, 2000 г. – Гр., 2000. – С. 236-238.
22. Khmyl A.A., Moushovets I.I., Dostanko A.P. The modeling of the diffusely-electrical processes at a electrodeposition of silver // Electrochemistry at the Turn of the Millennium: Proceed. of 51st Annual ISE Meeting, Warsaw, Poland, 3-8 September 2000. – P. 715.
23. Мушовец И.И., Хмыль А.А., Достанко А.П. Исследование начальных стадий электрокристаллизации на чужеродной подложке композиционных покрытий серебро-УДА // Материалы и технологии – 2000: Тез. докл. 4-й РНТК МАТЕХ-2000, Гомель, 12-13 сентября 2000г. / Гомель: ИММС НАНБ. – Гомель, 2000. – С. 70-71.
24. Хмыль А.А., Мушовец И.И., Емельянов В.А. Формирование композиционных покрытий серебро - ультрадисперсный алмаз на периодических токах // Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности: Тез. докл. междунар. конф., Москва, 4-8 июн. 2001. – М., 2001. – С. 124.

РЭЗЬЮМЭ

Кузьмар Іна Іосіфаўна

Фарміраванне сярэбраных пакрыццяў з упрачняльнай фазай
з ультрадысперсных алмазаў

Ключавыя словы: кампазіцыйныя электрахімічныя пакрыцці, серабрэння, ультрадысперсны алмаз (УДА), механізм фарміравання нанакампазітаў, канцэнтрацыйны размеркаванні ў прыкатодным слоі, электрафізічныя і ахоўныя ўласцівасці, аптымізацыя саставу электраліту і рэжыму электrolізу.

Аб'ектамі даследавання з'яўляюцца сярэбраныя пакрыцці і кампазіт "срэбра – ультрадысперсны алмаз", атрыманыя з выкарыстаннем рэжымаў нестацыянарнага электrolізу.

Мэтай даследавання з'яўляецца – ўстанавіць асаблівасці фарміравання кластэрных структур "срэбра-ультрадысперсны алмаз" ва ўмовах стацыянарных і нестацыянарных рэжымаў электrolізу і распрацаваць на іх аснове тэхналагічныя працэсы фарміравання электрахімічных пакрыццяў з палепшанымі характэрнысцямі для вырабаў электроннай тэхнікі.

Прапанаваны механізм фарміравання кампазіцыйна-мадыфіцаваных класцэрных структур з нананамернымі часціцамі дысперснай фазы пры выкарыстанні розных рэжымаў электrolізу. Паказана, што калаідныя часціцы часткова каагулююць у электраліце-суспензыі з утварэннем агламератаў; пад уздзеяннем, пераважна, гідрадынамічных сіл, пераносяцца ў прыэлектродны слой; па механізму дыфузіі дастаўляюцца да катода; утрымліваюцца каля паверхні катода; выштурхоўваюцца асадкам, які расце, і паступова цэментуюцца металічнай матрыцай.

Увядзенне ў электраліт частіц ультрадысперснага алмазу прыводзіць да павышэння сродства пакрыцця з чужароднай падложкай, павялічэнню цэнтраў зародкаўтварэння, памяншэнню радыусу зародкаў. Распрацавана фізіка-матэматычная мадэль, якая дазваляе апісаць дыфузійна-электрычныя працэсы, што адбываюцца ў прыкатоднай вобласці і ў аб'ёме электраліту серабрэння пры фарміраванні электрахімічнага пакрыцця, мадыфіцаванага часціцамі ўльтрадысперснага алмазу, ва ўмовах нестацыянарнага электrolізу. Вынікі лікавага мадэлявання дазваляюць аптымізаваць састаў і рэжымы электrolізу. Устаноўлены кінетычныя заканамернасці і даследаваны ўплыў дысперснай фазы і рэжымаў нестацыянарнага электrolізу на тонкую структуру і марфалогію паверхні нанакампазіта і паказана, што ўводзіны ў састаў электраліту УДА і выкарыстанне нестацыянарных і праграмуемых рэжымаў электrolізу дазваляюць значна палепшыць фізіка-механічныя і ахоўныя ўласцівасці сярэбраных пакрыццяў без пагаршэння электрычных параметраў.

Распрацаваны тэхналагічны працэсы фарміравання кампазіцыйных сярэбраных пакрыццяў з выкарыстаннем нестацыянарных і праграмуемых рэжымаў электrolізу і з ультрадысперсным алмазам для кантактных элементаў радыёэлектронікі, якія дазваляюць эканоміць каштоўныя металы і электраэнергію.

РЕЗЮМЕ

Кузьмар Инна Иосифовна

Формирование серебряных покрытий с упрочняющей фазой из ультрадисперсных алмазов

Ключевые слова: композиционные электрохимические покрытия, серебрение, ультрадисперсный алмаз (УДА), механизм формирования нанокompозита, концентрационные распределения в прикатодном слое, электрофизические и защитные свойства, оптимизация состава электролита и режимов электролиза.

Объектом исследования являются серебряные покрытия и композит "серебро-ультрадисперсный алмаз", полученные с использованием нестационарных режимов электролиза.

Целью работы является установить закономерности образования кластерных структур "серебро - ультрадисперсный алмаз" в условиях стационарных и нестационарных режимов электролиза и разработать на их основе технологические процессы формирования электрохимических покрытий с улучшенными характеристиками для изделий электронной техники.

Установлены закономерности формирования серебряных покрытий с ультрадисперсными алмазами, обусловленные наноразмерными частицами включаемой фазы. Показано, что коллоидные частицы частично коагулируют в электролитесуспензии с образованием агломератов; под воздействием преимущественно гидродинамических сил переносятся в приэлектродный слой; по механизму диффузии доставляются к катоду; удерживаются у поверхности катода; выталкиваются растущим осадком и постепенно цементируются металлической матрицей. Введение в электролит частиц ультрадисперсного алмаза приводит к повышению сродства осаждаемого покрытия с чужеродной подложкой, увеличению центров зародышеобразования, уменьшению радиуса зародышей. Разработана физико-математическая модель, позволяющая описать диффузионно-электрические процессы, происходящие в прикатодной области и в объеме электролита серебрения при формировании электрохимического покрытия, модифицированного коллоидными частицами ультрадисперсного алмаза, в условиях нестационарного электролиза. Результаты численного моделирования позволяют оптимизировать состав и режимы электролиза. Установлены кинетические закономерности и исследовано влияние дисперсной фазы и режимов нестационарного электролиза на тонкую структуру и морфологию поверхности нанокompозита и показано, что введение в состав электролита УДА и использование нестационарных и программируемых режимов электролиза позволяет значительно улучшить физико-механические и защитные свойства серебряных покрытий без ухудшения электрических параметров.

Разработаны технологические процессы формирования композиционных серебряных покрытий с применением нестационарных и программируемых режимов электролиза и с ультрадисперсным алмазом для контактных элементов электронной техники, которые позволяет экономить драгметаллы и электроэнергию.

SUMMARY

Kuzmar Inna Iosifovna

Formation of silver coatings with a hardening phase from ultradispersed diamonds

Key words: composite electrochemical covers, silver plating, ultradispersed diamonds (UDD), mechanism of nanocomposite formation, concentration distributions in pre-cathode layer, electro-physical and protective properties, optimisation of electrolyte consist and electrolysis modes.

Research object are the silver and "silver-ultradispersed diamonds" covers, obtained with usage non-steady electrolysis regimes.

The aim of the research is to establish the regularity of formation cluster structures "silver-ultra dispersed diamonds" in steady and non-steady regimes electrolysis and to elaborate on their basis processes for formation covers with the improved characteristics for radio electronics.

The formation mechanism of composite-modulated cluster covers with nanodisperse phase at usage of different electrolysis regimes is offered. It is observed, that colloidal particles are partial coagulated in electrolyte-slurry with formation of agglomerates; transferred in the pre-cathode layer predominantly under effect of hydrodynamic forces; delivered to the cathode on the diffusion mechanism; retained for the cathode surface; popped by a rising deposit and smooth cemented by a metallically matrix. The introducing of ultradispersed diamond particles in the electrolyte results in increase of cover adhesion with substrate, increase of nucleation centres, reduction of nuclear radius.

The physic-mathematical model permitting to describe diffusive-electrical processes, happening in pre-cathode layer and in the silver electrolyte volume at formation of electrochemical coating modified by ultradispersed diamonds colloidal particles, in non-steady electrolysis conditions is designed. The numerical modelling outcomes allow to optimise a consist and electrolysis modes.

Kinetic regularity is established. Influencing of the disperse phase and non-steady electrolysis modes on thin pattern and morphology of nanocomposite surface is investigated

It is observed, that the introducing of UDD in the electrolyte and usage of non-steady and programmed electrolysis modes considerably allow to improve physic-mechanical and protective properties of silver coatings without considerable impairment of electrical parameters.

The manufacturing process of composite silver formation with applying electrolysis non-steady and programmed modes and ultradispersed diamonds for radio electronic contacts is designed, which allows to economise precious metals and electric power.

КУЗЬМАР ИННА ИОСИФОВНА

**ФОРМИРОВАНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ
С УПРОЧНЯЮЩЕЙ ФАЗОЙ ИЗ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ**

Специальность **05.27.06** — Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 28.01.2003.

Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная.

Печать ризографическая.

Усл. печ. л. 1,63.

Уч.-изд. л. 1,4.

Тираж 90 экз.

Заказ 38.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Учреждение образования

«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Лицензия ЛП № 156 от 30.12.2002.

Лицензия ЛП № 509 от 03.08.2001.

220027, Минск, П.Бровки, 6.