

УДК 542.87

В. С. БУДНИК, А. К. ТУЧКОВСКИЙ

Беларусь, Минск, БГУИР

УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПОКРЫТИЙ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ОЛОВА В ЭЛЕКТРОЛИТАХ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ

В настоящее время оловянные покрытия широко применяются в различных отраслях техники. Олово, осажденное химическими способами, имеет такие преимущества, как равномерность нанесения, отсутствием кристаллических образований сразу после осаждения и при длительном хранении, низкой пористостью, отсутствием нежелательных примесей. Эти качества необходимы для обеспечения процесса пайки олова и дальнейшего поверхностного монтажа, используемого в технологии изготовления печатных плат.

В промышленности для осаждения олова разработаны щелочные и кислотные электролиты. Наиболее применяемыми из кислотных электролитов являются сернокислые, т.к. они достаточно просты в приготовлении, стабильны в течение длительного промежутка времени и предоставляют возможность проведения процессов при комнатной температуре.

Типовой раствор для электролиза имеет следующий состав: (г/л): $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 12; H_2SO_4 – 40, Na_2SO_4 – 30. Полученные электрохимическим способом из подобных растворов покрытия отличаются хорошей плотностью сцепления с основой, равномерностью распределения металла по покрываемой поверхности [1].

Однако в таком электролите электрохимическое осаждение возможно только при низких плотностях тока ($j = 0,25\text{--}0,50 \text{ А/дм}^2$). Более того, при длительном электроосаждении наблюдается ухудшение качества покрытий, вплоть до отслоения и нежелательного увеличения зерен. При таком процессе возможно появление крупных кристаллитов величиной от 15 до 25 мкм и дендритных образований длиной от 0,2 до 1,5 мкм.

Следует отметить, что при электроосаждении металлов движущей силой роста зерна является сокращение поверхностной энергии границы раздела на границах зерен. Границы с высокой энергией образуют предпочтительные траектории для диффузии олова. При росте кристаллов граничная поверхность представляет собой область повышенного образования дефектов и искажений [2].

Окружение различно ориентированных и неправильных структур зерен может привести к тому, что после перекристаллизации будут созданы благоприятные условия для дальнейшего роста кристалла, что приводит к неблагоприятным морфологическим явлениям (например, рост «усов» – монокристаллов, образованных из металлического β -олова, с диаметром в несколько микрометров и длиной до 2–4 мм) [2].

Для решения проблем с дефектами и улучшения качества покрытий в ряде исследований были предложены добавки в электролит, в том числе и включающие поверхностно-активные вещества. В некоторых работах используются изотиурониевые соли и трихлорэтиламиды сульфоновых кислот, однако данные соединения характеризуются сложностью получения [3].

Целью работы являлось исследование влияния введения аминных добавок в электролит осаждения для исследования высоких плотностей тока при получении покрытий при высоких плотностях тока и увеличения длительности осаждения без ухудшения качества покрытий.

Осаждение олова проводилось на медную фольгу марки М1М толщиной 18 мкм. Перед осаждением фольгу подвергали травлению, чтобы получить развитой рельеф поверхности, в водном растворе перекиси водорода 5 г/л и серной кислоты 5 г/л в течение 30 с.

Для экспериментов был выбран электролит состава (г/л): $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 12; H_2SO_4 – 40, Na_2SO_4 – 30, этилендиамин либо анилин – 10–100. Длительность осаждения составляла 30 минут. Значения плотностей тока (j) варьировались в диапазоне 0,25; 0,50; 0,75 А/дм². После осаждения покрытий образцы тщательно промывали дистиллированной водой, сушили между листами фильтровальной бумаги и в сушильном шкафу при температуре 100 ± 5 °С.

Для расчета толщины формируемых покрытий проводили взвешивание на весах марки KERN ABT–220М с точностью до 10^{-5} г. Структура покрытий исследовалась на оптическом микроскопе МКИ-2М с увеличением в 500 раз.

Толщину полученных покрытий рассчитывали по формуле:

$$d = \frac{\Delta m \cdot 10000}{\rho \cdot S},$$

где d – толщина покрытия (мкм), Δm – разность масс образцов до и после осаждения покрытия (г), ρ – плотность покрытия (г/см³), t – время осаждения (с), S – площадь поверхности образца (см²).

Скорость роста полученных покрытий рассчитывали по формуле:

$$V = \frac{d}{t},$$

где V – скорость роста покрытия (мкм/ч), d – толщина покрытия (мкм), t – время осаждения (ч).

При электроосаждении олова наиболее качественные покрытия толщиной 0,30–0,92 мкм с зернами размерами 1,5–6,3 мкм (в среднем 2,1 мкм) и вытянутой формы, равномерные и не содержащие дендритов, получались при плотностях тока 0,25–0,5 А/дм². Причем оловянный слой получался сплошным при осаждении в течение 60 минут и более (рисунок 1, *а* и *б*). Результаты исследований показали, что скорость роста пленки с увеличением плотности тока возрастала линейно (рисунок 1, *в*).

При получении покрытий из электролита с добавкой этилендиамина оптимальный результат в виде прочных, равномерных, без оловянных «усов» и иных неблагоприятных морфологических явлений пленок толщиной 0,11–0,30 мкм был выявлен в следующих режимах: диапазон концентраций этилендиамина $C = 20$ – 60 г/л для плотности тока $j = 0,25$ А/дм² и $C = 60$ г/л для $j = 0,50$ А/дм² (рисунок 2, *а*: $C = 20$ г/л, $j = 0,25$ А/дм², время осаждения $t = 30$ минут, размер частиц 1,0–2,1 мкм). При $C > 60$ г/л для всей исследуемой области j выявлено интенсивное выделение водорода, ухудшающее качество покрытий.

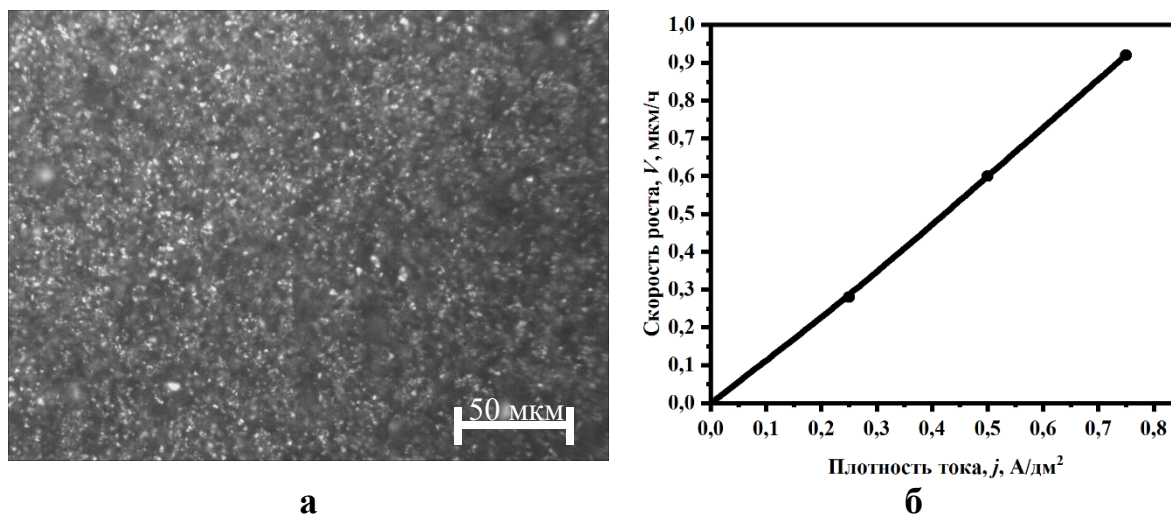


Рисунок 1 – Морфология поверхности (*а*) и зависимость скорости роста от плотности тока (*б*) оловянного покрытия, получаемого при электроосаждении из исходного раствора

При осаждении с $C < 60$ г/л и $j \geq 0,5$ А/дм², а также с $C = 60$ г/л и $j = 0,75$ А/дм² наблюдалось отслаивание свежесосажденных покрытий в конце процесса осаждения. Скорость осаждения для $j = 0,50$ А/дм² была одинакова при 0–40 г/л этилендиамина и составляла 0,60 мкм/ч, затем плавно понижалась и при $C = 118$ г/л падала до нуля (рисунок 2, б).

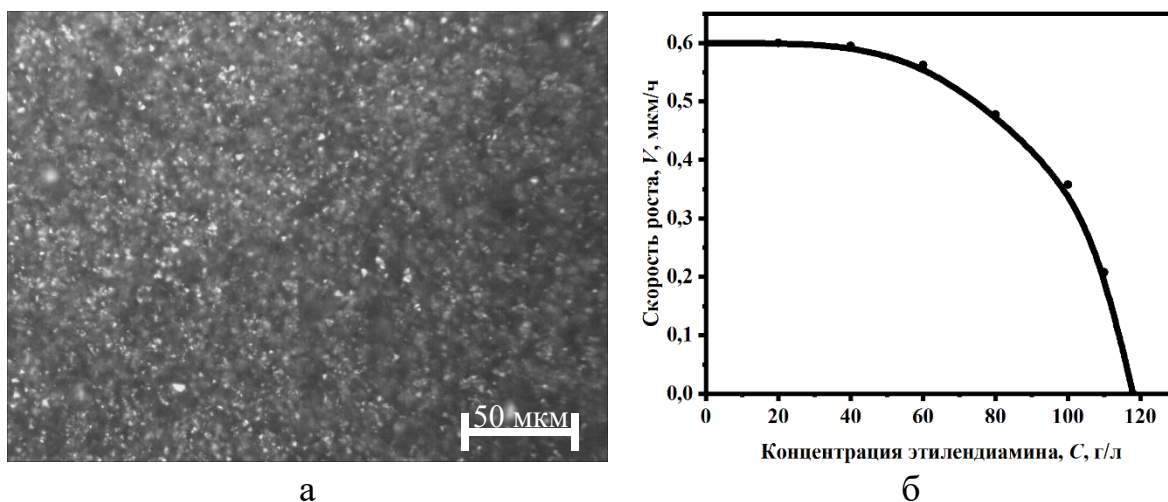


Рисунок 2 – Морфология поверхности (а) и зависимость скорости роста от плотности тока (б) для оловянного покрытия, получаемого при электроосаждении из раствора с добавлением этилендиамина

При использовании в качестве добавки анилина необходимые прочность и равномерность пленок, толщина которых составляет 0,16–0,30 мкм, достигались при концентрации лиганда $C = 60$ г/л и плотностях тока j 0,25 и 0,50 А/дм² (рисунок 3, а: $C = 60$ г/л, $j = 0,50$ А/дм², размеры округлых зерен 1,1–2,0 мкм). В остальных случаях покрытия отслаивались сразу после окончания процесса электроосаждения. С увеличением содержания амина до $C = 100$ г/л скорость осаждения заметно падает (рисунок 3, б). Полученные результаты указывают на ограниченность возможности применения анилина при осаждении олова.

Амины, выступая в качестве лигандов, образуют прочные комплексные соединения с катионами олова, позволяя варьировать концентрацию свободных Sn^{2+} и регулировать скорость роста и толщину покрытий. Также за счет неподеленной электронной пары аминогруппы проявляют свойства донора электронов по отношению к металлу и, являясь главным адсорбционным центром, образуют защитную пленку. Наконец, амины могут блокировать активные центры нуклеации и тормозить линейный рост кристаллов по причине образования $-\text{NH}_3^+$ групп в процессе гидролиза.

Таким образом, добавление в электролит этилендиамина в небольших концентрациях ($C \leq 60$ г/л) при плотностях тока 0,25–0,50 А/дм² позволяет

получать покрытия с округлыми зернами размерами 1,0–2,1 мкм, которые характеризуются высокой адгезией. Содержание анилина 60 г/л при таких же плотностях тока приводит к получению пленок с округлыми частицами 1,1–2,0 мкм. Предложенные два типа добавок позволяют значительно уменьшить время, необходимое для получения сплошных покрытий, а наравне с получением покрытий из первоначального раствора способствуют высокой степени сцепления с основой и целостности пленок.

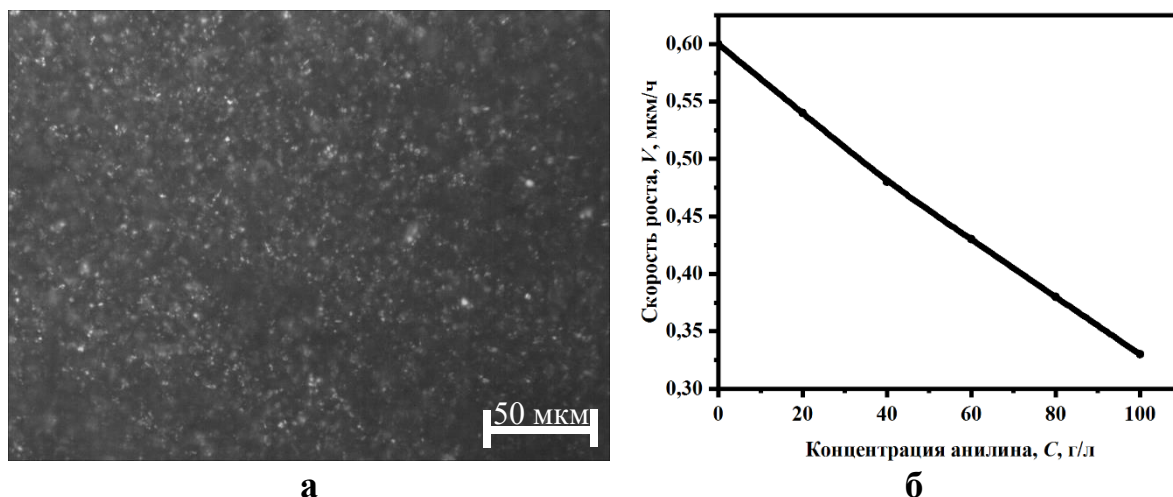


Рисунок 3 – Морфология поверхности (а) и зависимость скорости роста от плотности тока (б) оловянного покрытия, получаемого при электроосаждении из раствора с добавлением анилина

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исследование процесса электроосаждения и структуры покрытий сплавом олово – никель / В. Зенин, Н. Березина, А. Кочергин, Б. Спиридонов // Технологии в электронной промышленности. – 2007. – № 7. – С. 32–34. – URL: https://tech-e.ru/2007_7_32.php (дата обращения: 08.02.2025).
2. Электролит для ровного осаждения олова на большой поверхности для минимального риска образования «усов» / Олаф Куртц, Юрген Бартельмес, Петер Кюлькамп [и др.] ; пер. Андрея Новикова // Технологии в электронной промышленности. – 2010. – № 4. – С. 20–26. – URL: https://tech-e.ru/2010_4_20.php (дата обращения: 08.02.2025).
3. Дмитриева, В. А. Дзамещенные изотиурониевые соли как блескообразователи в электрохимическом никелировании / В. А. Дмитриева, В. А. Грабельных, Н. Г. Сосновская // Современные технологии и научно-технический прогресс. – 2022. – № 1. – С. 21–22. – URL: <https://angtu.editorum.ru/ru/nauka/article/49983/view> (дата обращения: 08.02.2025).

[К содержанию](#)