



<http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2022-20-8-21-27>

Оригинальная статья
Original paper

УДК 621.357.7

НЕСТАЦИОНАРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ СПЛАВА ОЛОВО-МЕДЬ

Д. Ю. ГУЛЬПА, И. И. КУЗЬМАР, Л. К. КУШНЕР

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
(г. Минск, Республика Беларусь)

Поступила в редакцию 11.10.2022

© Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 2022
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2022

Аннотация. Методом нестационарного электролиза получены электрохимические покрытия сплавом олово-медь. Установлено влияние параметров импульсно-реверсированных токов (скважности, частоты, отношения длительности прямого и обратного импульсов) на кинетику процесса, структуру, состав, функциональные и защитные свойства осадков. Импульсный электролиз позволяет сдвинуть потенциалы осаждения металлов сплава, расширить пределы используемых токов и формировать осадки при больших их мгновенных значениях. Содержание меди в покрытиях, полученных на униполярном импульсном токе, варьируется в пределах 3,31–4,77 мас.%, а на импульсно-реверсированном – в пределах 1,59–1,69 мас.% (2,87 мас.% на постоянном токе). Осаждение на импульсно-реверсированных токах позволяет увеличить значение коэффициента растекания припоя с 96,38 до 98,20 % и снизить величину контактного электро-сопротивления покрытий с 2,0133 до 1,5067 мОм по сравнению с осадками, полученными на постоянном токе. Покрытия, полученные на импульсном токе частотой 10 Гц и скважностью 3,33 с содержанием меди в сплаве, близким к эвтектическому, обладают высоким коэффициентом растекания припоя и низким контактным сопротивлением. Рекомендованы для использования в радио- и микроэлектронной аппаратуре для пайки подвижных и неподвижных электрических контактных соединений.

Ключевые слова: электрохимические покрытия, сплав олово-медь, нестационарный электролиз.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Для цитирования. Гульпа, Д. Ю. Нестационарный электролиз сплава олово-медь / Д. Ю. Гульпа, И. И. Кузьмар, Л. К. Кушнер // Доклады БГУИР. 2022. Т. 20, № 8. С. 21–27. <http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2022-20-8-21-27>.

NON-STATIONARY ELECTROLYSIS OF A TIN-COPPER ALLOY

DMITRY Y. GULPA, INA I. KUZMAR, LARISA K. KUSHNER

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Minsk, Republic of Belarus)

Submitted 11.10.2022

Abstract. Electrochemical coatings with a tin-copper alloy were obtained by the method of non-stationary electrolysis. The influence of the parameters of the pulsed-reversed currents (duty cycle, frequency, ratio of the duration of the forward and reverse pulses) on the kinetics of the process, structure, composition, functional and protective properties of deposits has been established. Pulsed electrolysis makes it possible to shift the coprecipitation potentials of alloy metals, expand the limits of the currents used, and form deposits at their high instantaneous values. The copper content in the coatings obtained on the unipolar pulsed current varies in the range of 3.31–4.77 wt.%, and on the pulse-reversed 1.59–1.69 wt.% (2.87 wt.% at direct current). Deposition on pulse-reversed currents makes it possible to increase the solder spreading coefficient from 96.38 to 98.20 % and reduce the value of the contact electrical resistance of the coatings from 2.0133 to 1.5067 mOhm compared to the deposits obtained with the direct current. Coatings obtained on the pulsed current with the frequency of 10 Hz and the duty cycle of 3.33 with a copper content in an alloy close to eutectic, have a high coefficient of solder spreading and low contact resistance and are recommended for use in radio and microelectronic equipment for soldering movable and fixed electrical contact connections.

Keywords: electrochemical coatings, tin-copper alloy, non-stationary electrolysis.

Conflict of interests. The authors declare no conflict of interests.

For citation. Gulpa D. Y., Kuzmar I. I., Kushner L. K. (2022) Non-Stationary Electrolysis of a Tin-Copper Alloy. *Doklady BGUIR*. 20 (8), 21–27. <http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2022-20-8-21-27> (in Russian).

Введение

Электрохимические покрытия сплавами на основе олова используют в современной электронной промышленности при производстве печатных плат, различных подвижных и неподвижных электрических контактных соединений, выполненных пайкой, определяющих надежную работу всего устройства или системы. В условиях массового производства элементов микро- и радиоэлектроники одним из перспективных является бинарный сплав олово-медь. Метод нестационарного электролиза, как и традиционное направление улучшения качества электрохимических покрытий путем модификации состава электролита различными многокомпонентными добавками, позволяет получать покрытия высокого качества [1]. Изменяя форму и параметры поляризующего тока, можно управлять электродным потенциалом и перераспределением парциальных токов разряда компонентов, структурой, составом и свойствами покрытий сплавами [2]. Исследованы особенности процесса формирования электрохимических покрытий сплавом олово-медь и установлены закономерности влияния параметров импульсных токов на кинетику, их состав, структуру и свойства.

Методика проведения эксперимента

Для электроосаждения оловянных покрытий был использован электролит следующего состава: соляная кислота 1,998 М, сернокислое олово 0,2 М, тиомочевина 0,1997 М, поверхностно-активное вещество (ПАВ) 0,0259 М, гидрохинон 0,0045 М. Для осаждения сплава олово-медь в электролит вводили сернокислую медь 0,04 М [3]. Покрытия получали методом электрохимического осаждения на постоянном (ПТ), импульсно-униполярном (ИТ) (с частотой от 1 до 1000 Гц) и импульсно-реверсированном (от 9,09 до 90,90 Гц) токах (РТ).

Кинетические закономерности процесса электроосаждения покрытий изучали методом вольтамперометрии с использованием импульсного потенциостата-гальваностата Elins P-45X при линейной скорости развертки потенциала 5 мВ/с. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитывали относительно стандартной водо-

родной шкалы. По поляризационным кривым, снятым в потенциодинамическом режиме, находили предельный ток. Значения тока обмена j_0 и коэффициента переноса α вычисляли с использованием графического представления уравнений Тафеля [4]. Рассчитывали катодный выход по току ($ВТ_k$).

Элементный состав покрытий исследовали рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре ElvaX, микрорельеф покрытий – с помощью растрового электронного микроскопа S-4800. Фазовый состав покрытий устанавливали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0. Четырехзондовым методом измеряли контактное электросопротивление, а для оценки смачиваемости покрытий припоем рассчитывали коэффициент растекания [2].

Результаты исследований и их обсуждение

Получены электрохимические покрытия оловом и сплавом олово-медь. На рис. 1 представлены поляризационные кривые, описывающие кинетику процессов осаждения осадков на постоянном и периодическом токе. Стационарный потенциал независимо от условий электролиза составлял $(0,400 \pm 0,005)$ В. Процесс электроосаждения олова, и сплава подчиняется законам смешанной кинетики. В составе электролитов присутствует поверхностно-активное вещество, которое, адсорбируясь на поверхности катода, образует пассивирующую пленку и способствует получению плотных мелкокристаллических осадков. На поляризационных кривых можно выделить участок «плато», на котором происходит рост потенциала электрода при величинах тока, близких к предельному. Значение предельного тока при формировании сплава олово-медь больше, чем для чистого олова, и составляет $3,2 \cdot 10^{-2}$ против $2,8 \cdot 10^{-2}$ А/см².

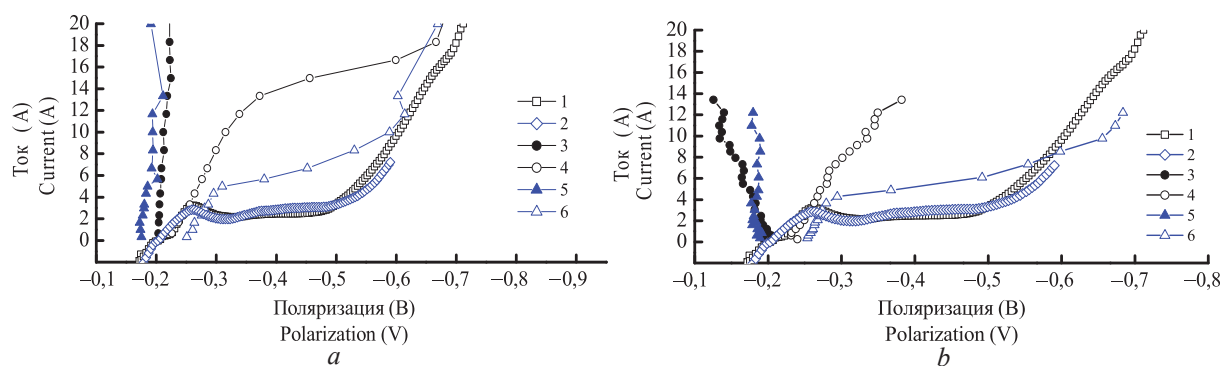


Рис. 1. Поляризационные кривые процесса осаждения покрытий оловом (1, 3, 4) и сплавом олово-медь (2, 5, 6), полученные при различных формах тока:

a – постоянном и импульсном; b – постоянном и реверсированном (3, 5 – E_{\min} ; 4, 6 – E_{\max})

Fig. 1. Polarization curves of the process of deposition of coatings with tin (1, 3, 4) and tin-copper alloy (2, 5, 6), obtained at different current shapes: a – direct and pulsed; b – direct and reversed (3, 5 – E_{\min} ; 4, 6 – E_{\max})

Колебания потенциала катода при импульсном электролизе в более отрицательную или положительную сторону дают возможность управлять адсорбцией/десорбцией ПАВ, а также катодной поляризацией и составом покрытия. Импульсный электролиз позволяет сдвинуть потенциалы соосаждения металлов сплава, расширить пределы используемых токов, формировать осадки при больших мгновенных значениях токов. При скважности $q = 3,33$ и частоте $f = 10$ Гц значения предельного тока при формировании олова и сплава составят $13,86 \cdot 10^{-2}$ и $4,94 \cdot 10^{-2}$ А/см² соответственно. В табл. 1 приведены кинетические характеристики процесса электроосаждения. Лимитирующей стадией в катодном процессе при импульсном электролизе, как и в случае с постоянным током, являются диффузионные ограничения скорости.

Таблица 1. Кинетические характеристики процесса электроосаждения
Table 1. Kinetic characteristics of the electrodeposition process

Условия электроосаждения / Electrodeposition conditions	Постоянные Тафеля / Tafel constant				Ток обмена, А/см ² / Exchange current density, A/cm ²		Коэффициент переноса / Charge transfer coefficient	
	Sn		Sn-Cu		Sn	Sn-Cu	Sn	Sn-Cu
	a	b	a	b	j_0	j_0	α	α
ПТ	0,200	0,133	0,097	0,048	0,086	0,016	0,300	0,630
ИТ, 10 Гц	0,053	0,091	0,050	0,078	0,264	0,231	0,320	0,371
РТ, 90,9 Гц	0,044	0,060	0,011	0,068	0,182	0,679	0,488	0,430

Однако абсолютные значения скоростей электродных реакций при импульсном электролизе больше, чем при стационарном режиме. Во время обратного импульса реверсированного тока происходит снижение катодного потенциала до значения стационарного. Нестационарный электролиз активизирует электродные процессы и влияет на симметричность катодных и анодных процессов. С увеличением частоты импульсного тока от 10 до 100 Гц значение тока обмена увеличивается и уменьшается на реверсированном токе, как для оловянных покрытий, так и для сплава олово-медь (табл. 1).

Полученные в условиях нестационарного электролиза покрытия сплавом плотные, мелкозернистые, светло-серые (рис. 2). На рис. 3 представлена зависимость выхода по току сплава от условий электроосаждения.

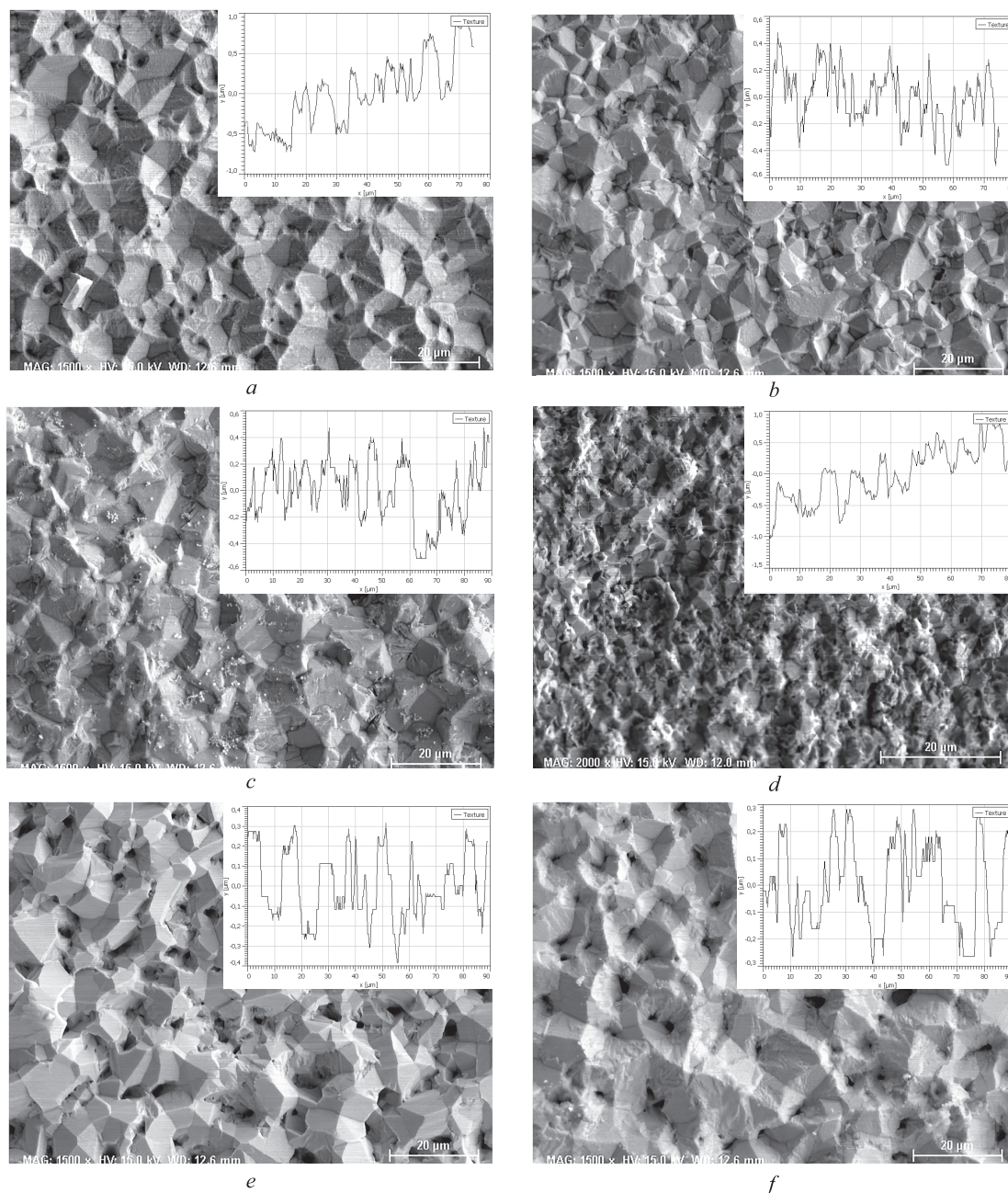


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхностей электрохимических покрытий, полученных при различных условиях электроосаждения: *a, b, c* – Sn на постоянном, импульсном (10 Гц) и реверсированном (90,9 Гц) токах; *d, e, f* – Sn-Cu на постоянном, импульсном (10 Гц) и реверсированном (90,9 Гц) токах

Fig. 2. SEM-image of the surfaces of electrochemical coatings: *a, b, c* – Sn at direct, at pulsed (10 Hz) and at reversed (90.9 Hz) currents; *d, e, f* – Sn-Cu at direct, at pulsed (10 Hz) and at reversed (90.9 Hz) currents

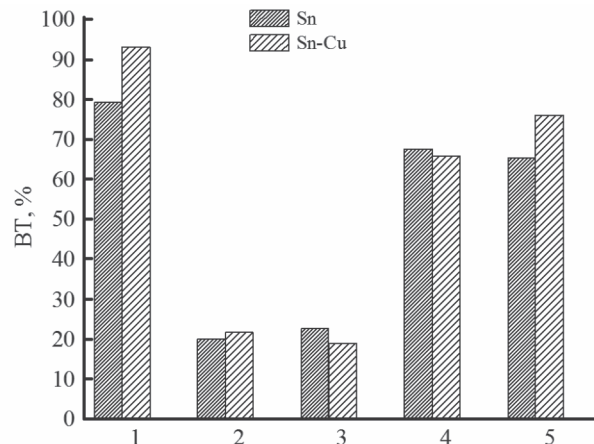


Рис. 3. Зависимость катодного выхода по току от режима электроосаждения покрытий оловом и сплавом олово-медь: 1 – постоянный ток; 2, 3 – импульсный ток (2 – $\tau_{\text{импульса}}:\tau_{\text{паузы}} = 30:70$ мс, 3 – $\tau_{\text{импульса}}:\tau_{\text{паузы}} = 300:700$ мс); 4, 5 – реверсированный ток (4 – $\tau_{\text{прямого импульса}}:\tau_{\text{обратного импульса}} = 10:1$ мс, 5 – $\tau_{\text{прямого импульса}}:\tau_{\text{обратного импульса}} = 100:10$ мс)

Fig. 3. Influence of the electrodeposition mode on the cathode current output: 1 – direct current; 2, 3 – impulsed current (2 – $\tau_{\text{impulse}}:\tau_{\text{pause}} = 30:70$ ms, 3 – $\tau_{\text{impulse}}:\tau_{\text{pause}} = 300:700$ ms); 4, 5 – impulse-reversed current (4 – $\tau_{\text{forward impulse}}:\tau_{\text{reverse impulse}} = 10:1$ ms, 5 – $\tau_{\text{forward impulse}}:\tau_{\text{reverse impulse}} = 100:10$ ms)

Максимальное значение катодного выхода по току 76 % на импульсно-реверсированном токе наблюдается при частоте поляризующего тока $f = 90,9$ Гц. Уменьшение значений частоты приводит к увеличению выхода по току.

Анализ результатов исследования состава покрытий сплавом показал, что содержание меди с ростом частоты импульсного тока от 10 до 100 Гц уменьшается с 4,77 до 3,31 мас.% (2,87 мас.% на постоянном токе) (рис. 4). На реверсированном токе количество меди в сплаве снижается до 1,59–1,69 мас.% вследствие преимущественного растворения более электроотрицательного компонента (олова) во время обратного импульса.

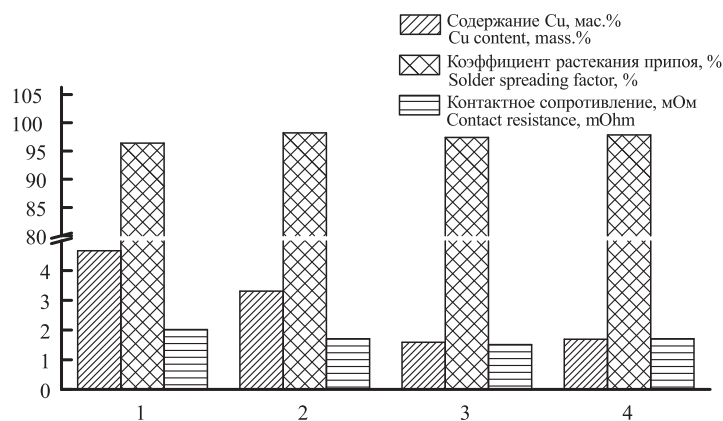


Рис. 4. Зависимость состава и свойств сплава олово-медь от режимов электроосаждения: 1 – постоянный ток; 2 – импульсный ток $\tau_{\text{импульса}}:\tau_{\text{паузы}} = 30:70$ мс; 3, 4 – реверсированный ток (3 – $\tau_{\text{прямого импульса}}:\tau_{\text{обратного импульса}} = 10:1$ мс, 4 – $\tau_{\text{прямого импульса}}:\tau_{\text{обратного импульса}} = 100:10$ мс)

Fig. 4. Effect of electroplating mode on Cu content, solder spreading factor and contact resistance: 1 – direct current; 2 – impulse current $\tau_{\text{impulse}}:\tau_{\text{pause}} = 30:70$ ms; 3, 4 – reverse current (3 – $\tau_{\text{forward impulse}}:\tau_{\text{reverse impulse}} = 10:1$ ms, 4 – $\tau_{\text{forward impulse}}:\tau_{\text{reverse impulse}} = 100:10$ ms)

На рис. 5 приведен фазовый состав покрытий сплавом олово-медь, полученных на постоянном, импульсном (соотношение длительности импульса и паузы 30:70 мс) и реверсированном (соотношение длительности прямого и обратного импульсов 10:1 мс) токах. Для всех трех случаев характерно образование нескольких фаз: α -(Cu, Sn) – твердый раствор; Sn – почти чистое олово; химические соединения $\text{Cu}_{81}\text{Sn}_{22}$, ζ - $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$, η - Cu_6Sn_5 , δ - $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_x$ ($\text{Cu}_{81}\text{Sn}_{22}$).

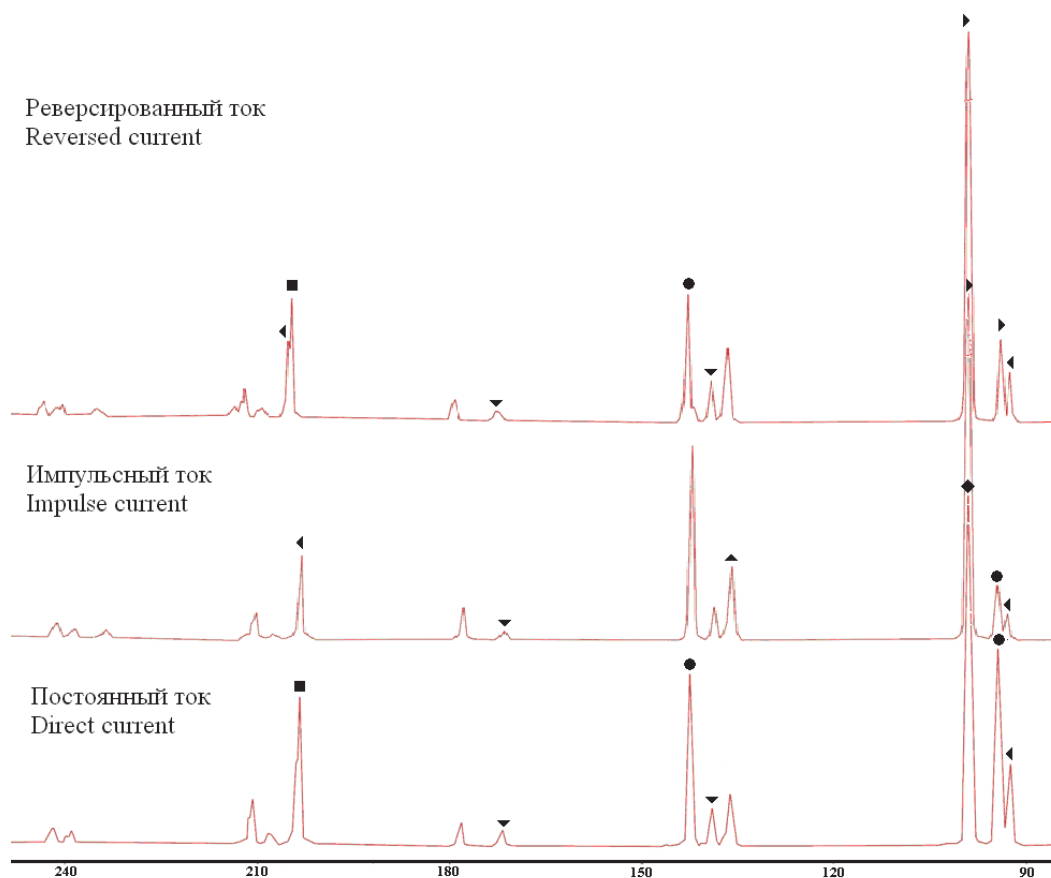


Рис. 5. Рентгенограммы электрохимического покрытия Sn-Cu: ■ – Cu; ● – Sn; ◆ – δ -Cu; ▲ – $\text{Cu}_{81}\text{Sn}_{22}$; ▼ – ζ - $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$; ◀ – η - Cu_6Sn_5 ; ▶ – δ - $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_x$ ($\text{Cu}_{81}\text{Sn}_{22}$)
Fig. 5. XRD pattern of the electrochemical coating Sn-Cu: ■ – Cu; ● – Sn; ◆ – δ -Cu; ▲ – $\text{Cu}_{81}\text{Sn}_{22}$; ▼ – ζ - $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$; ◀ – η - Cu_6Sn_5 ; ▶ – δ - $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_x$ ($\text{Cu}_{81}\text{Sn}_{22}$)

На рис. 4 и в табл. 2 представлены результаты исследования влияния режимов электроосаждения на функциональные свойства покрытия Sn-Cu. Осаждение на импульсно-реверсированных токах позволяет увеличить значение коэффициента растекания припоя с 96,38 до 98,20 % и снизить величину контактного электросопротивления покрытий с 2,0133 до 1,5067 мОм по сравнению с осадками, полученными на постоянном токе. В результате проведенных исследований установлено, что использование обладающего большей вариативностью параметров метода нестационарного электролиза при сплавообразовании позволяет управлять составом, структурой и свойствами электрохимических покрытий. Покрытия, полученные на импульсном токе частотой 10 Гц и скважностью 3,33 с содержанием меди в сплаве, близким к эвтектическому, обладают высоким коэффициентом растекания припоя и низким контактным сопротивлением.

Таблица 2. Влияние условий электроосаждения на функциональные свойства покрытия Sn-Cu
Table 2. Influence of direct and impulse-reversed currents on the functional properties of the Sn-Cu coating

Режим электролиза / Electrolysis mode	Контактное сопротивление, мОм / Contact resistance, mOhm	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч) / Corrosion, g/(m ² ·h)	Коэффициент растекания припоя, % / Solderability, %	
			Свежеосажденное покрытие / Freshly deposited coating	Покрытие после 6 месяцев хранения / Coating after 6 months of storage
ПТ	2,0133	1,6533	96,38	97,53
ИТ, 10 Гц	1,7067	1,4953	98,20	97,45
РТ, 9,09 Гц	1,5067	1,8667	97,40	98,20
РТ, 90,9 Гц	1,7067	1,8800	97,83	96,95

Заключение

Изучено воздействие параметров импульсного тока на процесс формирования электрохимических покрытий сплавом олово-медь. Установлено, что использование нестационарного тока позволяет регулировать состав осадков в широком интервале концентраций, управлять структурой и свойствами. Покрытия, полученные на импульсном токе частотой 10 Гц и скважностью 3,33 с содержанием меди в сплаве, близким к эвтектическому, обладают высоким коэффициентом растекания припоя и низким контактным сопротивлением. Возможно их использование в радио- и микроэлектронной аппаратуре для пайки подвижных и неподвижных электрических контактных соединений.

Список литературы

1. Костин, Н. А. Импульсный электролиз сплавов / Н. А. Костин, В. С. Кублановский. Киев: Научная мысль, 1996.
2. Контактно-барьерные структуры субмикронной электроники / А. П. Достанко [и др.]; под ред. А. П. Достанко, В. Л. Ланина. Минск: Бестпринт, 2021.
3. Электрохимическое осаждение покрытий сплавом олово-медь / Д. Ю. Гульпа [и др.] // Доклады БГУИР. 2021. Т. 19, № 7. С. 49–57. <http://doi.org/10.35596/1729-7648-2021-19-7-49-57>.
4. Антропов, Л. И. Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов. М.: Высш. шк., 1984.

References

1. Kostin N. A., Kublanovsky V. S. (1996) *Pulse Electrolysis of Alloys*. Kiev, Scientific Thought Publ. (in Russian).
2. Dostanko A. P. (ed.) [et al.] (2021) *Contact-Barrier Structures of Submicron Electronics*. Minsk, Bestprint Publ. (in Russian).
3. Gulpa D. Y., Kuzmar I. I., Kushner L. K., Dezhkunov N. V., Khmyl A. A. (2021) Electrochemical Deposition of Tin-Copper Alloy Coatings. *Doklady BGUIR*. 19 (7), 49–57. <http://doi.org/10.35596/1729-7648-2021-19-7-49-57> (in Russian).
4. Anthropov L. I. (1984) *Theoretical Electrochemistry*. Moscow, Higher School Publ. (in Russian).

Вклад авторов / Authors' contribution

Все авторы в равной степени внесли вклад в написание статьи / All authors have equally contributed to the writing of the article.

Сведения об авторах

Гульпа Д. Ю., аспирант, младший научный сотрудник НИЛ 2.2 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Кузьмар И. И., к.т.н., заведующая НИЛ 2.2 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Кушнер Л. К., старший научный сотрудник НИЛ 2.2 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. П. Бровки, 6
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
Тел. +375 17 293-88-98
E-mail: kuzmar@bsuir.by
Кузьмар Инна Иосифовна

Information about the authors

Gulpa D. Y., Postgraduate, Junior Researcher at the Research Laboratory 2.2 of R&D Department of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Kuzmar I. I., Cand. of Sci., Head of the Research Laboratory 2.2 of R&D Department of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Kushner L. K., Senior Researcher at the Research Laboratory 2.2 of R&D Department of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovka St., 6
Belarusian State University
of Informatics and Radioelectronics
Tel. +375 17 293-88-98
E-mail: kuzmar@bsuir.by
Kuzmar Ina Iosifovna