



<http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2024-22-5-26-32>

Оригинальная статья  
Original paper

УДК 621.357.7

## НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОКРЫТИЙ ОЛОВОМ И СПЛАВАМИ ОЛОВО-МЕДЬ И ОЛОВО-МЕДЬ-УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ АЛМАЗ

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

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

Поступила в редакцию 26.02.2024

© Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 2024  
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2024

**Аннотация.** Потребность современной микроэлектроники в разработке технологических процессов формирования наноструктурированных слоев выдвигает необходимость понимания механизмов зарождения и роста осадков. В статье рассмотрены особенности начальных стадий электрокристаллизации покрытий оловом и сплавами олово-медь и олово-медь-ультрадисперсный алмаз. Методом вольтамперометрии исследованы кинетические закономерности электродных процессов. На основе экспериментальных данных рассчитаны параметры зародышеобразования (энергия зародышеобразования, эффективная межфазная поверхностная энергия, радиус и объем зародыша). Получены СЭМ-изображения и изучены особенности шероховатости поверхностей покрытий после осаждения в течение 10, 20, 30 и 60 с. Установлено, что осаждение сплавов олово-медь и олово-медь-ультрадисперсный алмаз повышает значение предельного тока с  $2,8 \cdot 10^{-2}$  до  $5,0 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>. С ростом перенапряжения электрокристаллизации увеличивается скорость образования зародышей и уменьшается их размер, при этом формируются мелкозернистые и плотные осадки. При увеличении длительности осаждения происходят рост кристаллитов и постепенное срастание их между собой, значение эквивалентного диаметра зерна покрытий увеличивается соответственно для: Sn – с  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $4 \cdot 10^{-6}$  м, Sn-Cu – с  $0,3 \cdot 10^{-6}$  до  $1,3 \cdot 10^{-6}$  м, Sn-Cu-ультрадисперсный алмаз – с  $0,9 \cdot 10^{-6}$  до  $1,4 \cdot 10^{-6}$  м. Установленные закономерности позволяют управлять структурой покрытий и получать осадки с заданными свойствами. Представленные результаты могут быть интересны для специалистов, занимающихся формированием паяемых гальванических покрытий.

**Ключевые слова:** электрохимическое покрытие, олово, олово-медь, ультрадисперсный алмаз, кинетика электродных процессов, рост покрытий.

**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Благодарность.** Исследование выполнено при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований в рамках договора № Т22МВ-027 «Исследование процессов зародышеобразования при электроосаждении сплавов олова», Государственной программы научных исследований «Механика, металлургия, диагностика в машиностроении», подпрограммы «Гальванотехника», задание 4.01 «Разработка процессов и оборудования для формирования функциональных электрохимических покрытий на основе меди и сплавов олова с улучшенными защитными и эксплуатационными свойствами методами программно-управляемого импульсного электролиза и ультразвукового стимулирования для применения в производстве радиоэлектронной аппаратуры».

**Для цитирования.** Кузьмар, И. И. Начальные стадии электрокристаллизации покрытий оловом и сплавами олово-медь и олово-медь-ультрадисперсный алмаз / И. И. Кузьмар, Д. Ю. Гульпа, Л. К. Кушнер // Доклады БГУИР. 2024. Т. 22, № 5. С. 26–32. <http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2024-22-5-26-32>.

## INITIAL STAGES OF ELECTROCRYSTALLIZATION OF COATINGS WITH TIN AND TIN-COPPER AND TIN-COPPER-ULTRADISPERSE DIAMOND ALLOYS

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

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

*Submitted 26.02.2024*

**Abstract.** The need of modern microelectronics in the development of technological processes for the formation of nanostructured layers puts forward the necessity of understanding the mechanisms of nucleation and growth of deposits. The article considers the features of the initial stages of electrocrystallization of coatings with tin and tin-copper and tin-copper-ultradisperse diamond alloys. The kinetic regularities of electrode processes were studied by the voltammetry method. Based on the experimental data, the nucleation parameters (nucleation energy, effective interphase surface energy, radius and volume of the nucleus) were calculated. SEM images were obtained and the features of the roughness of the coating surfaces after deposition for 10, 20, 30 and 60 s were studied. It was found that co-deposition of tin-copper alloys and tin-copper-ultradisperse diamond particles increases the value of the limiting current from  $2.8 \cdot 10^{-2}$  to  $5.0 \cdot 10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup>. With an increase in electrocrystallization overvoltage, the rate of nucleation increases and their size decreases, while fine-grained and dense deposits are formed. With an increase in the deposition duration, crystallites grow and gradually coalesce with each other, the value of the equivalent diameter of the grain coatings increases, respectively, for: Sn – from  $1 \cdot 10^{-6}$  to  $4 \cdot 10^{-6}$  m, Sn-Cu – from  $0.3 \cdot 10^{-6}$  to  $1.3 \cdot 10^{-6}$  m, Sn-Cu-ultradispersed diamond – from  $0.9 \cdot 10^{-6}$  to  $1.4 \cdot 10^{-6}$  m. The established patterns make it possible to control the structure of the coatings and obtain deposits with specified properties. The presented results may be of interest to specialists involved in the formation of solderable galvanic coatings.

**Keywords:** electrochemical coating, tin, tin-copper, ultradispersed diamond, kinetics of electrode processes, coating growth.

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

**Gratitude.** The study was sponsored by the Belarusian Republican Foundation for Basic Research within the framework of contract No T22MV-027 “Study of nucleation processes during electrodeposition of tin alloys”, the State Scientific Research Program “Mechanics, Metallurgy, Diagnostics in Mechanical Engineering”, subprogram “Galvanotechnics”, task 4.01 “Development of processes and equipment for the formation of functional electrochemical coatings based on copper and tin alloys with improved protective and operational properties by methods of program-controlled pulse electrolysis and ultrasonic stimulation, designed to be used in the production of electronic equipment”.

**For citation.** Kuzmar I. I., Gulpa D. Y., Kushner L. K. (2024) Initial Stages of Electrocrystallization of Coatings with Tin and Tin-Copper and Tin-Copper-Ultradisperse Diamond Alloys. *Doklady BGUIR*. 22 (5), 26–32. <http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2024-22-5-26-32> (in Russian).

### Введение

Электрохимические покрытия на основе олова широко применяют при производстве полупроводниковых изделий. Для них характерны высокая паяемость, хорошие защитные свойства, низкая стоимость [1]. Чтобы обеспечить качество покрытий и возможность управления структурой, составом и свойствами формируемых тонкопленочных материалов, важно понимание механизма зародышеобразования и роста осадков. В статье исследована кинетика роста покрытий оловом и сплавами олово-медь и олово-медь-ультрадисперсный алмаз (УДА).

### Методика проведения эксперимента

Тонкопленочные структуры получены из электролитов с 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,2 М SnSO<sub>4</sub>, 0,0259 М неонала АФ9-10, 0,0045 М гидрохинона и 0,02 М CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O (для покрытий Sn-Cu и Sn-Cu-УДА) и 4,24 М ультрадисперсного алмаза (для покрытий Sn-Cu-УДА) [2]. Методом вольтамперометрии с использованием импульсного потенциостата-гальваностата Elins P-45X исследованы кинетические закономерности электродных процессов в электролитах на основе олова в гальваностатическом и гальванодинамическом режимах. Потенциал рабочего электрода измерен относительно

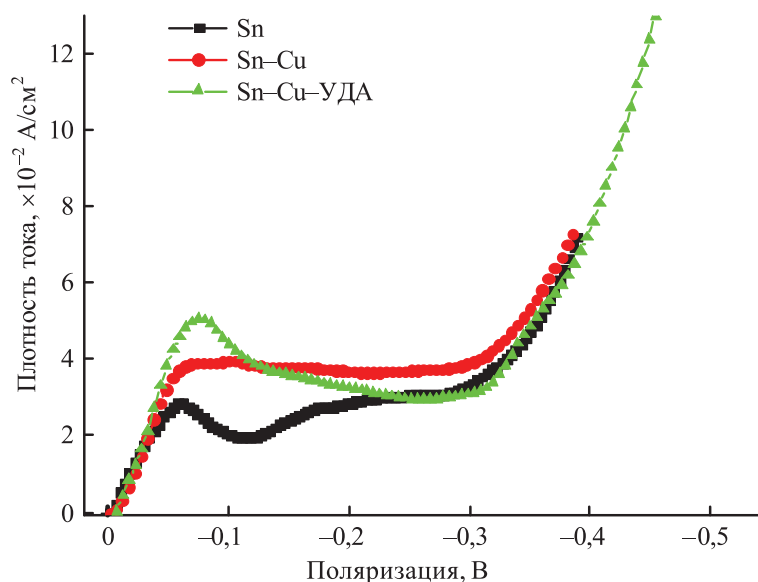
хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитан относительно стандартной водородной шкалы. Линейная скорость развертки потенциала 5 мВ/с.

Физико-математическая модель расчета параметров зародышеобразования опиралась на теоретический подход, описанный в [3–5], и реализована в виде программного продукта на языке Java. Исходные данные, необходимые для ввода в программу, получены из зависимости «потенциал – время». Приняли, что максимальное значение перенапряжения  $\eta_m$  для соответствующей плотности тока равно перенапряжению кристаллизации. Массивы данных  $[i_3; \eta_m]$  являются исходными для расчета энергии образования трехмерного зародыша  $E_3$ , эффективной межфазной поверхностной энергии  $\bar{\sigma}$ , которая характеризует степень сродства осаждаемого металла к подложке, скорости образования зародышей, их радиуса  $R_3$  и объема  $V_3$ .

Элементный состав покрытий исследовался рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре ElvaX, микрорельеф покрытий – с помощью растрового электронного микроскопа S-4800. Количественные значения для оценки шероховатости поверхности покрытий получены с использованием программы Gwyddion [6]. Рассчитывали среднюю шероховатость Ra, среднюю максимальную высоту профиля  $R_z$ , максимальную шероховатость от пика до впадины  $R_{max}$ , среднее расстояние между неровностями профиля  $S_m$ , коэффициент асимметрии  $R_{sk}$ .

### Результаты исследований и их обсуждение

Методом электрохимического осаждения получены покрытия оловом (Sn) и сплавами олово-медь (Sn-Cu) (с содержанием меди 1,33–4,52 масс.%) и олово-медь-ультрадисперсный алмаз (Sn-Cu-УДА) (с содержанием меди 0,70–1,80 масс.% и углерода 0,55–2,33 масс.%). Поляризационные кривые, описывающие электродные процессы, происходящие в изучаемых электролитах, представлены на рис. 1.



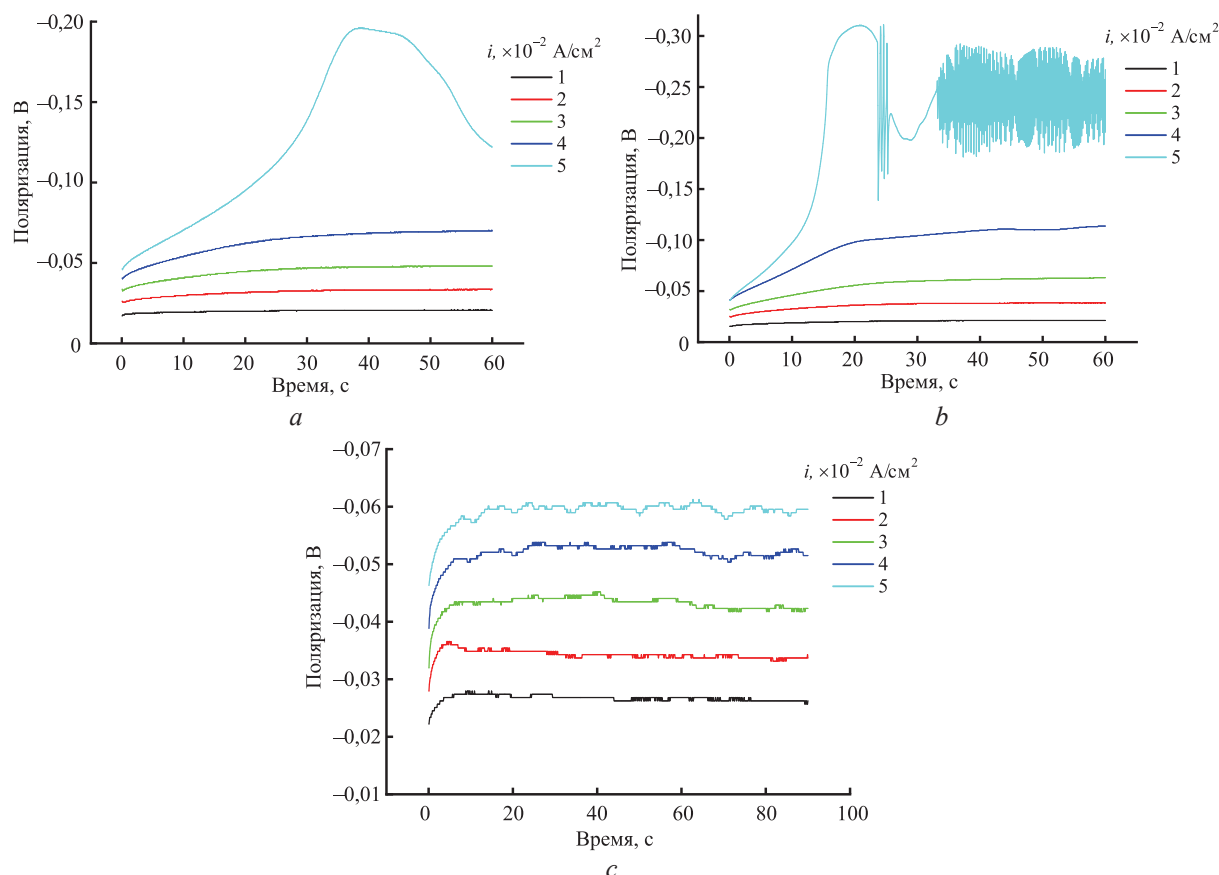
**Рис. 1.** Поляризационные кривые процесса осаждения покрытий на основе олова  
**Fig. 1.** Polarization curves of the tin-based coatings electrodeposition process

Стационарный потенциал поверхности тестового образца (с нанесенным подслоем соответствующего покрытия толщиной 10 мкм) независимо от условий электролиза составлял  $(0,400 \pm 0,005)$  В. Значение предельного тока при оловянировании достигалось при  $2,8 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>, при осаждении сплавов Sn-Cu и Sn-Cu-УДА – при  $3,9 \cdot 10^{-2}$  и  $5,0 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup> соответственно. Электроосаждение подчиняется законам смешанной кинетики. Рассчитали значения тока обмена  $j_0$  и коэффициента переноса  $\alpha$  (табл. 1). В составе электролитов присутствовали ПАВ, которые образовывали пассивирующую пленку на поверхности катода. На поляризационных кривых наблюдалось образование «плато», когда происходил рост потенциала электрода при значениях тока, близких к предельному. Введение частиц УДА активизировало электродные процессы и влияло на симметричность катодных и анодных процессов.

**Таблица 1.** Кинетические характеристики процесса электроосаждения покрытий на основе олова  
**Table 1.** Kinetic characteristics of the process of electrodeposition of tin-based coatings

Ток обмена $j_0$ , А/см <sup>2</sup>			Коэффициент переноса $\alpha$		
Sn	Sn-Cu	Sn-Cu-УДА	Sn	Sn-Cu	Sn-Cu-УДА
0,086	0,016	0,003	0,300	0,630	0,424

Используя данные гальваностатических исследований (рис. 2) и исходя из условия, что зародыш можно представить в виде шарового сегмента, опираясь на феноменологический подход, представленный в [3], и применив методы наименьших квадратов и регрессионного анализа, рассчитали основные параметры, характеризующие процесс зародышеобразования и кристаллизации электрохимических покрытий. Результаты расчета приведены в табл. 2.



**Рис. 2.** Хронопотенциограммы, полученные при осаждении покрытий на основе олова:  
*a* – Sn; *b* – Sn-Cu; *c* – Sn-Cu-ультрадисперсный алмаз

**Fig. 2.** Chronopotentiograms obtained during the deposition of tin-based coatings:  
*a* – Sn; *b* – Sn-Cu; *c* – Sn-Cu-ultradispersed diamond

**Таблица 2.** Параметры электрохимического процесса зародышеобразования покрытий  
**Table 2.** Parameters of the electrochemical process of coating nucleation

Плотность тока, $\times 10^{-2}$ А/см <sup>2</sup>	Перенапряжение кристаллизации, В	Энергия зародышеобразования, В	Эффективная межфазная поверхностная энергия, н/м	Радиус зародыша, нм
Sn				
1	0,021	89,18	6,89	50
2	0,038	55,76	5,04	22
3	0,480	39,09	3,98	12
4	0,070	26,67	3,08	7
5	0,192	9,57	1,56	1

Окончание табл. 2  
Ending of Tab. 2

Плотность тока, $\times 10^{-2}$ А/см <sup>2</sup>	Перенапряжение кристаллизации, В	Энергия зародышеобразования, В	Эффективная межфазная поверхностная энергия, н/м	Радиус зародыша, нм
Sn-Cu				
1	0,026	71,61	5,65	36
2	0,043	43,24	4,04	15
3	0,068	27,57	2,99	7
4	0,119	15,84	2,07	3
5	0,316	5,944	1,08	1
Sn-Cu-УДА				
1	0,029	64,883	5,260	30
2	0,038	50,013	4,420	20
3	0,046	40,680	3,850	14
4	0,055	34,290	3,440	11
5	0,062	30,180	3,160	8

Установлено, что чем выше плотность тока, тем меньше энергия зародышеобразования. При плотностях тока более предельного значения характерно резкое уменьшение энергии зародышеобразования. С ростом перенапряжения в процессе электрокристаллизации металлов увеличивается скорость образования зародышей и уменьшается их размер, что способствует формированию мелкозернистых и плотных осадков на основе олова. Введение в электролит меди и ультрадисперсного алмаза изменяет значение энергии зародышеобразования. При плотности тока  $4 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup> значение  $E_3$  соответственно равно: для Sn – 26,67 В, для Sn-Cu – 15,84 В, для Sn-Cu-УДА – 34,29 В.

Для исследования постадийного роста электрохимические покрытия осаждали при плотности тока  $1 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup> в течение 10, 20, 30 и 60 с. В табл. 3 представлены параметры шероховатости поверхности, а на рис. 3 – снимки морфологии поверхности изучаемых осадков.

**Таблица 3.** Параметры шероховатости поверхности покрытий на основе олова  
**Table 3.** Surface roughness parameters of tin-based coatings

Время осаждения, с	Ra, нм	R <sub>z</sub> , нм	R <sub>max</sub> , нм	S <sub>m</sub> , нм	R <sub>sk</sub>
Sn					
10	87	501	652	236	-0,494
20	74	465	658	250	0,362
30	64	373	415	187	0,311
60	40	278	332	128	-0,180
Sn-Cu					
10	129	622	696	715	-0,288
20	62	447	465	384	-0,654
30	61	286	519	477	-0,180
60	50	274	288	371	-0,117
Sn-Cu-УДА					
10	82	470	831	435	-0,945
20	64	348	538	589	-1,060
30	60	308	591	525	-0,543
60	30	158	241	278	-0,331

В течение первых 10 с возникали отдельные неоднородные по размерам кристаллиты. Эквивалентный диаметр зерна изменялся в зависимости от вида покрытия от  $0,3 \cdot 10^{-6}$  до  $1,03 \cdot 10^{-6}$  м. В процессе дальнейшего электролиза наблюдались линейный рост ранее появившихся кристаллитов и их слияние в более крупные однородные по размеру образования. При увеличении длительности осаждения от 10 до 60 с размер кристаллитов увеличивался с постепенным сращиванием их между собой до полного заполнения подложки. Формировались крупные кластеры. Уменьшались значения средней шероховатости Ra и происходило сглаживание поверхности. При длительности осаждения 60 с эквивалентный диаметр зерна покрытий увеличивался:

для Sn – с  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $4 \cdot 10^{-6}$  м, для Sn-Cu – с  $0,3 \cdot 10^{-6}$  до  $1,3 \cdot 10^{-6}$  м, для Sn-Cu-УДА – с  $0,9 \cdot 10^{-6}$  до  $1,4 \cdot 10^{-6}$  м.

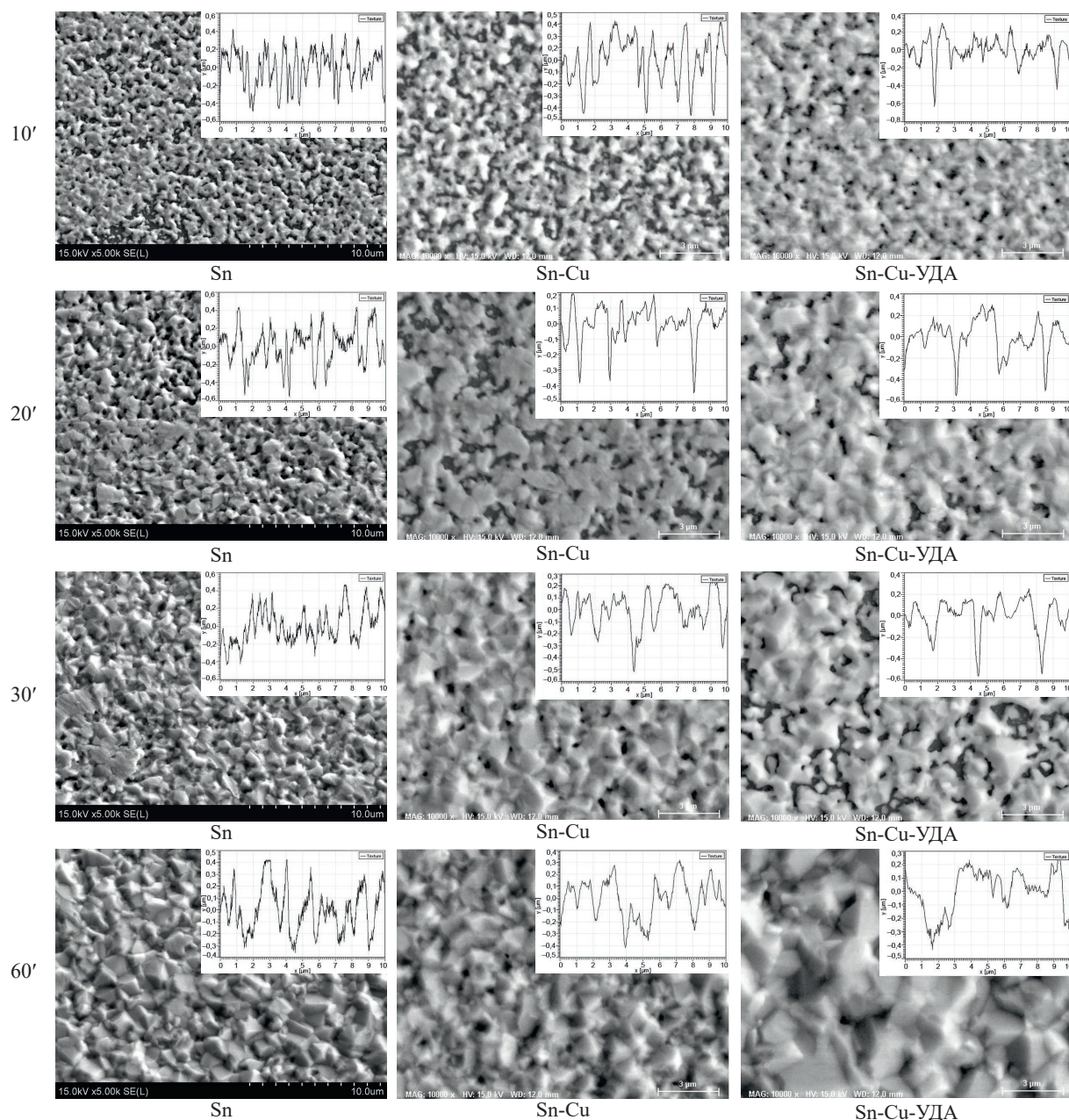


Рис. 3. Морфология поверхности покрытий на основе олова, полученных при разном времени осаждения  
Fig. 3. Surface morphology of tin-based coatings obtained at different deposition times

### Заключение

1. Изучены начальные стадии электрокристаллизации покрытий оловом и сплавами олово-медь и олово-медь-ультрадисперсный алмаз. Исследованы стадии роста покрытий на основе олова.

2. Установлено, что образование сплошного осадка происходит по механизму срастания островковых структур. В первые несколько секунд процесса на подложке зарождаются отдельные кристаллиты, затем кристаллиты укрупняются с образованием между ними мостиков, начинают срастаться между собой и постепенно сливаются в крупные кристаллические агрегаты.

3. Выявленные взаимосвязи между составом электролита, условиями электролиза и качественными и количественными показателями морфологии поверхности тонкопленочных структур позволяют оптимизировать условия формирования покрытий с заданными свойствами.

### Список литературы

1. Контактно-барьерные структуры субмикронной электроники / А. П. Достанко [и др.]. Минск: Бест-принт, 2021.
2. 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/10.35596/17297648-2022-20-8-21-27>.
3. О применении метода гальваностатического включения при исследовании электрокристаллизации на чужеродной подложке / В. М. Рудой [и др.] // Электрохимия. 1975. Т. 11, № 4. С. 566–570.
4. Белоцкий, И. П. Расчет параметров зародышеобразования при формировании электрохимических покрытий / И. П. Белоцкий, Д. Ю. Гульпа, А. В. Левко // Электронные системы и технологии: сб. тез. докл. 57-й науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов Белор. гос. ун-та информ. и радиоэлек., г. Минск, 19–23 апреля 2021 г. Минск: Белор. гос. ун-т информ. и радиоэлек., 2021. С. 155–157.
5. Антропов, Л. И. Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов. М.: Высш. шк., 1984.
6. Руководство пользователя Gwyddion [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://gwyddion.net/documentation/>. Дата доступа: 15.02.2024.

### References

1. Dostanko A. P., Bogush N. V., Bordusov S. V., Vasilevich V. P., Gulpa D. V., Zbyshinskaya M. E., et al. (2021) *Contact-Barrier Structures of Submicron Electronics*. Minsk, Bestprint Publ. (in Russian).
2. 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/10.35596/17297648-2022-20-8-21-27> (in Russian).
3. Rudoy V. M., Samoylenko V. N., Kanzler E. V., Levin A. I. (1975) On the Application of the Galvanostatic Switching Method in the Study of Electrocrystallization on a Foreign Substrate. *Electrochemistry*. 11 (4), 566–570 (in Russian).
4. Belotsky I. P., Gulpa D. Yu., Levko A. V. (2021) Calculation of Nucleation Parameters During the Formation of Electrochemical Coatings. *Electronic Systems and Technologies, Collection of Abstracts of Reports of the 57<sup>th</sup> Scientific Conference of Postgraduate Students, Master's Students and Students of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Apr. 19–23*. Minsk, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics. 155–157 (in Russian).
5. Anthropov L. I. (1984) *Theoretical Electrochemistry*. Moscow, Higher School Publ. (in Russian).
6. *Gwyddion User Guide*. Available: <http://gwyddion.net/documentation/> (Accessed 15 February 2024).

### Вклад авторов / Authors' contribution

Авторы внесли равный вклад в написание статьи / The authors contributed equally to the writing of the article.

### Сведения об авторах

**Кузьмар И. И.**, канд. техн. наук, зав. науч.-исслед. лаб. «Функциональные пленочные системы» (НИЛ 2.2), Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (БГУИР)

**Гульпа Д. Ю.**, мл. науч. сотр. НИЛ 2.2, БГУИР

**Кушнер Л. К.**, ст. науч. сотр. НИЛ 2.2, БГУИР

### 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](mailto:kuzmar@bsuir.by)  
Кузьмар Инна Иосифовна

### Information about the authors

**Kuzmar I. I.**, Cand. of Sci., Head of the Scientific Research Laboratory “Functional Film Systems” (Lab. 2.2), Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (BSUIR)

**Gulpa D. Y.**, Junior Researcher at the Lab. 2.2, BSUIR

**Kushner L. K.**, Senior Researcher at the Lab. 2.2, BSUIR

### Address for correspondence

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