УДК 669.24:546.814-31

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОКРЫТИЙ ИЗ СПЛАВА Sn–Ag В СУЛЬФАТНОМ РАСТВОРЕ

О. Н. ВРУБЛЕВСКАЯ[1), 2)], ***М. А. ШИКУН***[2)]

[1)]*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,*
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь
[2)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Определены оптимальные условия электрохимического синтеза из сульфатного электролита покрытий из применяемого в сборке изделий электронной техники легкоплавкого сплава Sn–Ag, содержащего 7,1–8,3 ат. % серебра, с суммарным выходом металлов по току 88,8–87,0 %. Установлено, что электрохимическое восстановление Sn(II) и Ag(I) на поверхности сплава сопровождается процессом контактного вытеснения Ag(I) оловом, соосажденным в покрытие. Указанный процесс интенсифицируется с повышением температуры электролита, что ведет к увеличению содержания серебра в сплаве и появлению дендритов на поверхности покрытия из-за его пассивации.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение; сплав; серебро; олово; эвтектика; сульфатный электролит; микроструктура; температура электролита.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Х18М-060).

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF Sn–Ag ALLOY COATINGS IN SULPHATE SOLUTION

O. N. VRUBLEVSKAYA[a, b], ***M. A. SHIKUN***[b]

[a]*Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,*
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus
[b]*Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*
Corresponding author: M. A. Shikun (mariawerner21@gmail.com)

The optimal conditions for the electrochemical synthesis in the sulfate electrolyte of low-melting Sn–Ag alloy coatings used in the assembly of electronic equipment containing 7.1–8.3 at. % of silver and with total current yield of metals equal to 88.8–87.0 % are determined. It is established that electrochemical reduction of Sn(II) and Ag(I) on the surface of

Образец цитирования:
Врублевская ОН, Шикун МА. Электрохимический синтез покрытий из сплава Sn–Ag в сульфатном растворе. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2019;2:51–61.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-51-61

For citation:
Vrublevskaya ON, Shikun MA. Electrochemical synthesis of Sn–Ag alloy coatings in sulphate solution. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2019;2:51–61. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-51-61

Авторы:
Ольга Николаевна Врублевская – кандидат химических наук, доцент; ученый секретарь[1)], доцент кафедры неорганической химии химического факультета[2)].
Марина Александровна Шикун – магистрант кафедры неорганической химии химического факультета. Научный руководитель – О. Н. Врублевская.

Authors:
Olga N. Vrublevskaya, PhD (chemistry), docent; scientific secretary[a], associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry[b].
vrublevskaya.olga@gmail.com
Marina A. Shikun, master's degree student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.
mariawerner21@gmail.com

the alloy is accompanied by the process of contact displacement of Ag(I) with tin included into the coating. The process of contact displacement is intensified with the electrolyte temperature growth and leads to the increase in silver content in the alloy, to the appearance of dendrites on the surface of the coating due to its passivation.

Keywords: electrochemical deposition; alloy; silver; tin; eutectic; sulphate electrolyte; microstructure; electrolyte temperature.

Acknowledgements. This work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. X18M-060).

Введение

Электрохимическое осаждение из водных растворов паяемых покрытий из сплава Sn–Ag для сборки изделий микроэлектроники – относительно дешевый метод в сравнении с газофазным напылением или наплавлением тонких покрытий, не требующий дорогостоящего оборудования и специально обученного персонала [1]. Важными требованиями к качеству покрытий из сплава, применяемых в процессах микросборки, являются близость состава к эвтектическому (Sn96,5Ag3,5, ат. %), воспроизводимость элементного и фазового состава (β-Sn, Ag_3Sn), чистота покрытия (отсутствие продуктов побочных процессов, адсорбированных на поверхности или включенных в него). Электрохимическое восстановление Sn(II) и Ag(I) в водных растворах может сопровождаться рядом побочных процессов, в числе которых – восстановление Ag(I) оловом(II) в объеме раствора с появлением наночастиц серебра, гидролиз соединений олова(II) и олова(IV) с образованием коллоидных растворов соответствующих оксо- и гидроксосоединений. Покрытия, максимально соответствующие требованиям, как правило, получают из сильнокислых сульфатных [2–5] или сульфонатных [6; 7] водных электролитов, поскольку гидролиз в них олова(II) минимизирован [8; 9].

В [10] предложен способ модификации известного сульфатного электролита [5] путем введения в раствор антиоксиданта, а также источника дополнительных лигандов и блескообразователя. В качестве антиоксиданта применяли гидрохинон, препятствующий восстановлению Ag(I) в объеме раствора. Он также обеспечивает восстановление Sn(IV), образующегося в результате анодного окисления и окисления Sn(II) растворенным в электролите кислородом [2]. В качестве источника дополнительных лигандов и блескообразователя использовали 1,4-бутиндиол. Последний может образовывать комплексные соединения с Ag(I) и Sn(II), различающиеся по устойчивости [11], и, вероятно, участвовать в образовании гетеролигандных комплексных соединений, включающих 1,4-бутиндиол и тиомочевину. Наличие в электролите для электрохимического осаждения сплава Sn–Ag устойчивых комплексных соединений серебра(I) необходимо для снижения его электродного потенциала, что является условием подавления процесса восстановления Ag(I) и уменьшения доли серебра в сплаве. Необходимо отметить, что 1,4-бутиндиол также выполняет функцию блескообразователя, поскольку именно для этого его используют в электролитах кобальтирования, никелирования при осаждении мелкозернистых и плотноупакованных покрытий [12; 13].

Результаты работы [9] показали возможность получения из модифицированного электролита пригодных для пайки покрытий из сплава Sn–Ag с составом, близким к эвтектическому. Однако воздействия условий электроосаждения (плотность тока, температура электролита) на состав, скорость роста покрытий, выход металлов по току не было выявлено.

Цель данной работы – изучение влияния плотности тока и температуры сильнокислого сульфатного раствора для электрохимического осаждения сплава Sn–Ag на закономерности совместного восстановления Sn(II) и Ag(I) и элементный состав сплава.

Материалы и методы

Покрытия из сплава олово–серебро осаждали из раствора, который содержит, моль/дм^3: сульфат олова(II) – 0,1; нитрат серебра(I) – 0,005; тиомочевину – 0,053; гидрохинон – 0,005; 1,4-бутиндиол – 0,001; серную кислоту – 0,05, при плотностях тока 2–9 мА/см^2 и температуре T электролита (20–60) (±2) °C. В качестве анода использовалась платиновая фольга (99,99 ат. %). Катодом служила медная фольга с покрытием Ni–P, осажденным безэлектролизно из ацетатных растворов, толщиной не менее 4 мкм или оловянная фольга (99,9 ат. %). Покрытие Ni–P на поверхности медной фольги является барьерным слоем, лимитирующим диффузию атомов серебра и олова в медную подложку, приводящую к образованию интерметаллических соединений, что изменяет свойства получаемых покрытий, такие как твердость и температура плавления [14]. Оловянную и медную фольгу с покрытием Ni–P перед осаждением сплава обезжиривали и для удаления оксидов с поверхности обрабатывали в 5 % растворе HCl.

Массу образцов до и после осаждения покрытий определяли на аналитических весах (точность измерения 10^{-4} г).

О количестве олова и серебра, осажденных в сплав, судили по результатам микрорентгеноспектрального анализа, который проводили с использованием приставки Rontec к сканирующему электронному микроскопу (СЭМ) LEO-1420 (*Carl Zeiss*, Германия), с помощью которого изучали морфологию поверхности сплава.

Выходы олова и серебра по току (ВТ в %) находили путем сопоставления массы $m_{\text{практ}}$ осажденного на подложку покрытия (выполнив соответствующий перерасчет с учетом доли металла на основе результатов элементного анализа сплава) с массой $m_{\text{теор}}$ металла, рассчитанной по закону Фарадея:

$$\text{ВТ} = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100, \quad m_{\text{теор}} = \frac{A_{r(M)}it}{Fz},$$

где $A_{r(M)}$ – относительная атомная масса металла; i – плотность тока, А/см^2; t – длительность электролиза, с; F – число Фарадея; z – число электронов, требующихся для восстановления ионов металла.

Методом циклической вольтамперометрии изучали процессы совместного и раздельного восстановления Sn(II) и Ag(I) при температуре 20; 40; 60 °C (±2 °C). Для анализа применяли трехэлектродную ячейку (электрод сравнения – хлорсеребряный, вспомогательный электрод – платиновый, рабочий электрод – медная фольга с покрытием Ni–P или оловянная фольга площадью 1 см^2), потенциостат-гальваностат Elins-ПИ-50-Pro (ООО «Элинс», Россия) высокотоковый. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с. Медную фольгу с покрытием Ni–P использовали для изучения начальных этапов осаждения. При сплавообразовании в исследуемом электролите формируются покрытия с доминирующим количеством олова, эксперимент с оловянным рабочим электродом был необходим для анализа процессов, происходящих во время осаждения сплава.

С целью определить закономерности совместного и раздельного восстановления Sn(II) и Ag(I) при различных температурах электролита получены циклические вольт-амперные (ЦВА) кривые для электролитов: фонового (без Sn(II) и Ag(I)), без Ag(I), без Sn(II) и полного состава.

Результаты и их обсуждение

В сильнокислом сульфатном растворе для осаждения сплава Sn–Ag на катоде осуществляется ряд процессов: восстановление водорода(I) из воды, восстановление Ag(I) и Sn(II). При этом важно выявить закономерности выделения водорода, в связи с чем были получены ЦВА-кривые для фонового электролита (без ионов Sn(II) и Ag(I)).

При 20 °C в фоновом электролите на рабочем электроде – медной фольге с покрытием Ni–P – восстановление водорода(I) начинается при потенциале (E) около –580 мВ. Увеличение значений T до 40 и 60 °C интенсифицирует этот процесс, что заметно по росту плотностей возникающих токов. Так, для T = 20 °C и E = 800 мВ величина i меньше в 2,0 и 2,3 раза в сравнении с таковой при температурах 40 и 60 °C соответственно. Потенциал начала выделения водорода с повышением температуры электролита смещается в положительном направлении: до –500 и –490 мВ (рис. 1, *а*). На оловянном рабочем электроде, в сравнении с электродом с покрытием Ni–P, при 20 и 60 °C (рис. 1, *б*) процесс восстановления водорода начинается при более отрицательных потенциалах (–700 и –670 мВ), а плотности токов при –800 мВ и температуре 20 и 60 °C уменьшаются в 7,2 и 9,1 раза соответственно. Очевидно, что на начальном этапе формирования покрытия (на рабочем электроде с покрытием Ni–P) из сплава Sn–Ag водород выделяется интенсивнее, чем в процессе его роста.

В растворе без Sn(II) на рабочих электродах, кроме восстановления водорода(I), происходит восстановление Ag(I), которому на электроде с покрытием Ni–P соответствуют уширенные пики на катодных ветвях ЦВА-кривых в области потенциалов от –350 до –450 мВ (рис. 2). Восстановление Ag(I) для 20 °C происходит при –360 мВ, максимальная плотность тока (–0,49 мА/см^2) наблюдается при –390 мВ (см. рис. 2, *а*, кривая *1*). Рост температуры электролита до 40 и 60 °C приводит к смещению потенциала начала восстановления Ag(I) до –340 и –320 мВ соответственно, максимальные плотности тока для указанных температур наблюдаются при –390 и –370 мВ и составляют –0,59 мА/см^2, т. е. интенсивность восстановления Ag(I) с увеличением T до 40 и 60 °C повышается в 1,2 раза (см. рис. 2, *а*, кривые *2* и *3*).

На оловянном рабочем электроде (см. рис. 2, *б*) восстановление Ag(I) происходит уже при погружении электрода в раствор. Об этом свидетельствуют ненулевые плотности тока 0,02 и 0,05 мА/см^2 при потенциалах погружения –461 и –464 мВ и температуре 20 и 60 °C, что связано с восстановлением Ag(I) в результате процесса контактного вытеснения [15; 16]:

$$Sn^0 + 2Ag^+ \rightarrow Sn^{2+} + 2Ag^0. \quad (1)$$

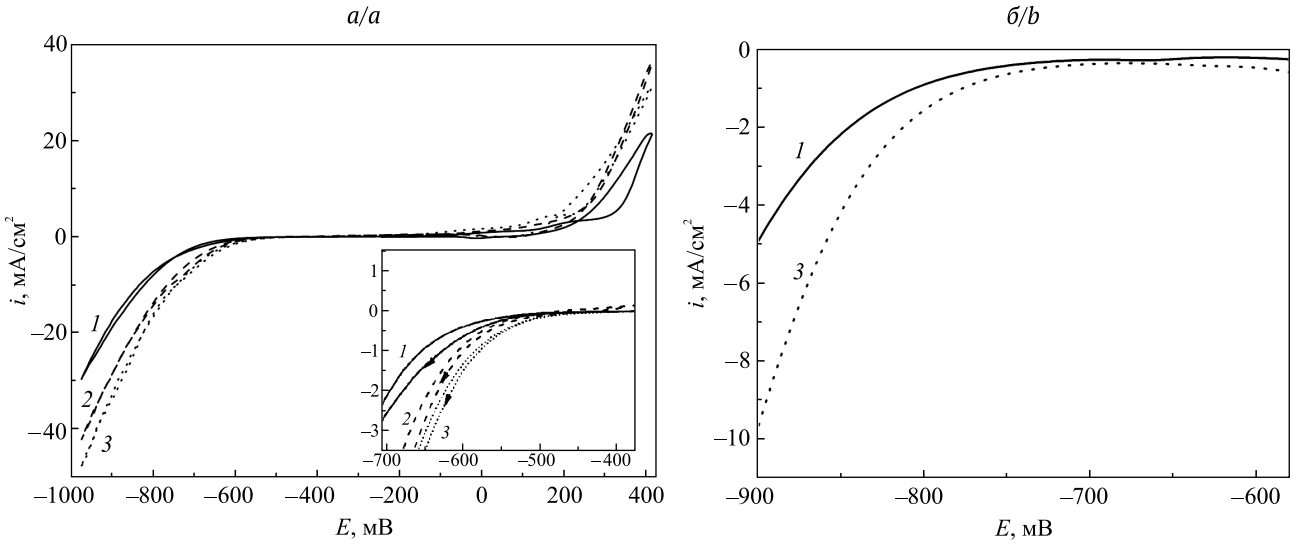

Рис. 1. Фоновый электролит (без Sn(II) и Ag(I)):
а – ЦВА-кривые для медного рабочего электрода с покрытием Ni–P;
б – катодные сканы ЦВА-кривых для рабочего электрода – оловянной фольги.
Температура электролита, °С: *1* – 20; *2* – 40; *3* – 60

Fig. 1. Background electrolyte (without Sn(II) and Ag(I)):
a – CVA curves for the copper working electrode with Ni–P coating;
b – cathodic scans of CVA curves for tin working electrode.
Electrolyte temperature, °C: *1* – 20; *2* – 40; *3* – 60

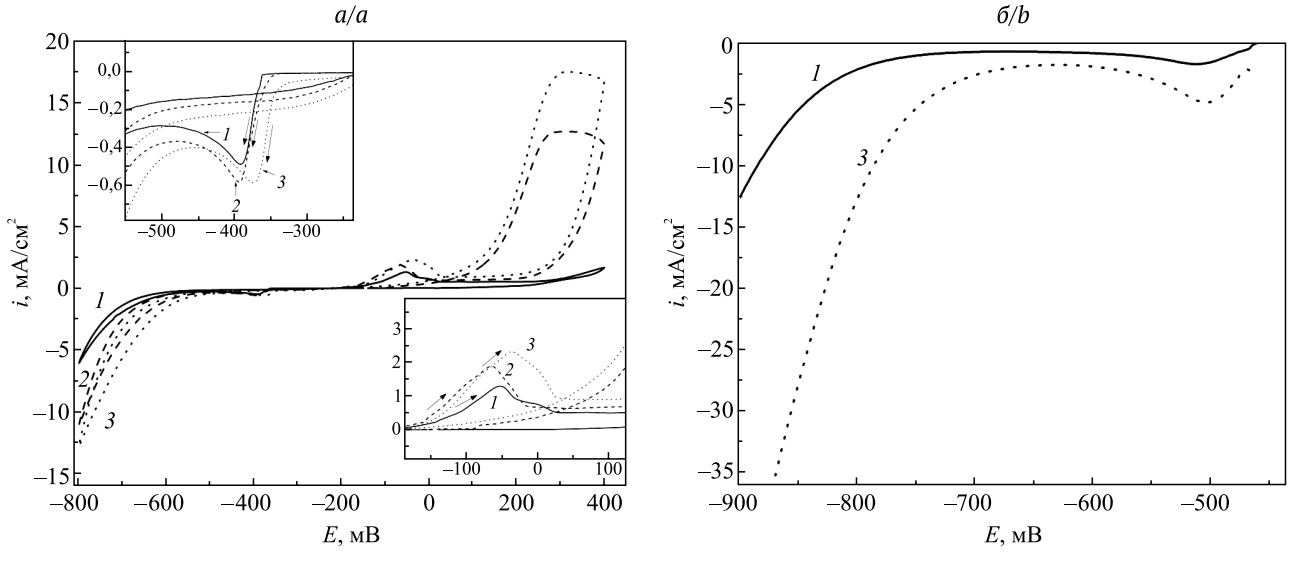

Рис. 2. Раствор серебрения: *а* – ЦВА-кривые для медного рабочего электрода с покрытием Ni–P;
б – катодные сканы ЦВА-кривых для рабочего электрода – оловянной фольги.
Температура электролита, °С: *1* – 20; *2* – 40; *3* – 60

Fig. 2. Silver plating electrolyte: *a* – CVA curves for copper working electrode with Ni–P coating;
b – cathodic scans of CVA curves for tin working electrode.
Electrolyte temperature, °C: *1* – 20; *2* – 40; *3* – 60

В случае оловянного электрода пики на катодных ветвях ЦВА-кривых, соответствующие процессу восстановления Ag(I), наблюдаются для потенциалов от –460 до –550 мВ, т. е. в более отрицательной области, чем на электроде с покрытием Ni–P. Максимальная плотность тока восстановления Ag(I) в условиях 20 °С при –512 мВ составляет –1,74 мА/см^2 (см. рис. 2, *б*, кривая *1*). Повышение температуры до 60 °С смещает максимум плотности тока (–4,86 мА/см^2) в положительном направлении до E = –504 мВ. Максимальная плотность тока восстановления Ag(I) увеличивается с ростом температуры от 20 до 60 °С в 2,8 раза (см. рис. 2, *б*), т. е. в большей степени, чем для электрода с покрытием Ni–P, что свидетельствует об интенсификации восстановления Ag(I) не только в результате электрохимической реакции, но и по реакции (1).

В растворах серебрения на анодных ветвях ЦВА-кривых в области потенциалов от –150 до +30 мВ наблюдаются пики растворения серебра с плотностью тока в максимуме 1,3; 1,9 и 2,3 мА/см^2 для температуры электролита 20; 40 и 60 °С соответственно (см. рис. 2, *а*), т. е. возрастает площадь пика, характеризующего растворение серебра. Наблюдаемые зависимости связаны с увеличением количества серебра, осаждаемого на поверхность рабочего электрода, с ростом величины *T*.

На рис. 3, *а*, приведены ЦВА-кривые, характеризующие поведение медного рабочего электрода с покрытием Ni–P в растворе оловянирования. На катодных сканах кривых наблюдаются пики, начинающиеся для 20; 40 и 60 °С при –500; –480 и –470 мВ соответственно, т. е. с ростом температуры электролита потенциал начала восстановления Sn(II) смещается в положительном направлении. Необходимо отметить, что начиная от потенциалов –580; –500; –490 мВ (20; 40 и 60 °С соответственно) восстановление Sn(II) сопровождается восстановлением водорода(I). Максимумы катодных пиков для 20; 40 и 60 °С достигаются при –616 мВ (i = –19,4 мА/см^2); –543 мВ (–22,4 мА/см^2) и –543 мВ (–24,4 мА/см^2) соответственно.

На катодных сканах ЦВА-кривых для рабочего оловянного электрода наблюдаются пики, отвечающие восстановлению Sn(II), в области потенциалов от –460 до –600 мВ, т. е. смещенные в положительном направлении в сравнении с электродом с покрытием Ni–P (рис. 3, *б*). В указанной области потенциалов восстановления водорода(I) не происходит (см. рис. 1, *б*). Для оловянного рабочего электрода максимумы токов восстановления Sn(II) для 20 и 60 °С достигаются при E = –559 мВ и E = –539 мВ и составляют –30,6 и –38,0 мА/см^2 соответственно, что больше, чем для электрода с покрытием Ni–P, примерно в 1,5 раза. Одновременно с восстановлением олова(II) происходит выделение водорода. Очевидно, что интенсивность восстановления Sn(II) на оловянном электроде больше, чем на электроде с покрытием Ni–P.

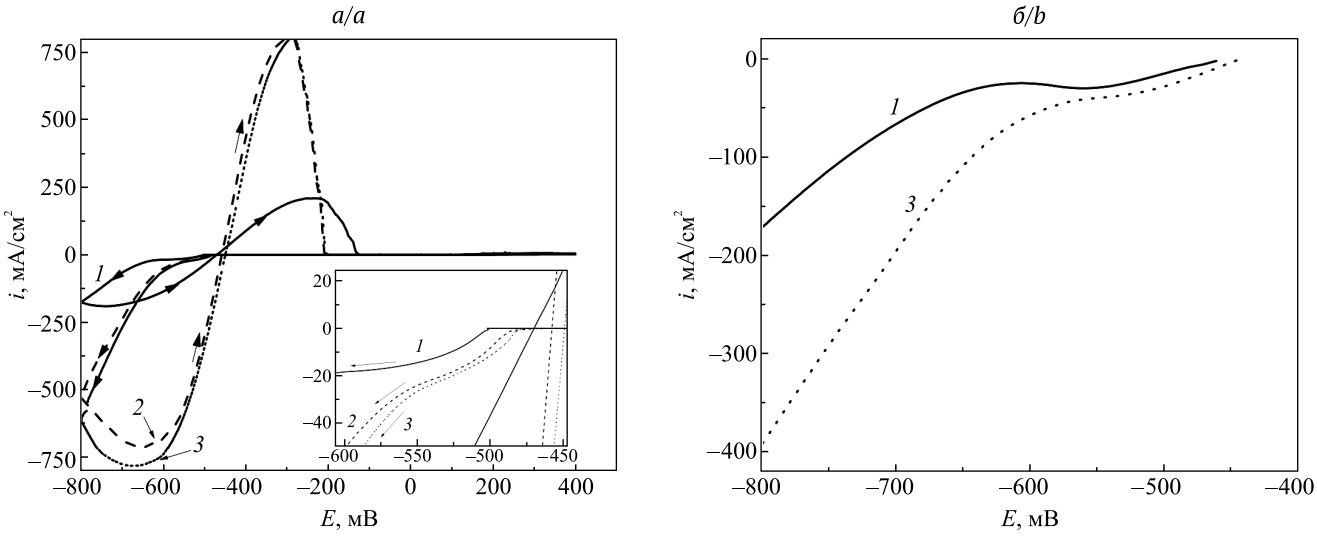

Рис. 3. Раствор оловянирования: *а* – ЦВА-кривые для медного рабочего электрода с покрытием Ni–P; *б* – катодные сканы ЦВА-кривых для рабочего электрода – оловянной фольги. Температура электролита, °С: *1* – 20; *2* – 40; *3* – 60

Fig. 3. Tin plating solution: *a* – CVA curves for copper working electrode with Ni–P coating; *b* – cathodic scans of CVA curves for tin working electrode. Electrolyte temperature, °C: *1* – 20; *2* – 40; *3* – 60

Известно, что растворение олова осуществляется двухстадийно – до Sn(II) и затем до Sn(IV), что обычно проявляется наличием двух пиков окисления на анодном скане кривой [17]. Однако в изучаемом электролите на анодных сканах ЦВА-кривых в области потенциалов от –450 до –100 мВ наблюдается один уширенный пик, соответствующий процессу растворения оловянного покрытия. Поскольку при 20 °С количество олова, осажденного на поверхность рабочего электрода, минимально, на анодном скане кривой присутствует пик с наименьшей площадью (плотность тока в максимуме пика составляет 209 мА/см^2) в сравнении с кривыми, снятыми при 40 и 60 °С. Для T = 40 °С и T = 60 °С в максимуме пика растворения олова i = 800 мА/см^2 и i = 802 мА/см^2 соответственно.

На рис. 4, *а*, приведены ЦВА-кривые для раствора полного состава для осаждения сплава Sn–Ag. Совместное восстановление Ag(I) и Sn(II) на рабочем электроде с покрытием Ni–P при 20 °С начинается при –470 мВ. Максимумы пиков на кривых, характеризующих совместное восстановление Ag(I)

и Sn(II), находятся в области потенциалов отрицательнее –520 мВ, т. е. при повышении температуры до 40 °C одновременно происходит и восстановление водорода(I). Плотность тока в максимумах пиков для *T*, равных 20; 40 и 60 °C, составляет –12,8; –21,3 и –32,6 мА/см^2 соответственно, что несколько меньше суммы токов восстановления только Ag(I) и Sn(II) при тех же температурах и потенциалах.

Для рабочего оловянного электрода при *T* = 20 °C и *T* = 60 °C совместное восстановление Sn(II) и Ag(I) происходит при *E* = –437 мВ и *E* = –429 мВ соответственно, т. е. сразу после погружения в раствор рабочего электрода. Плотность тока в максимумах кривых при потенциалах –617 и –595 мВ составляет –30 и –34 мА/см^2 соответственно, что на 2,3–8,8 мА/см^2 меньше суммы токов восстановления Sn(II) и Ag(I), но больше токов, возникающих на электроде с покрытием Ni–P (особенно с учетом того, что сплавообразование сопровождается выделением водорода).

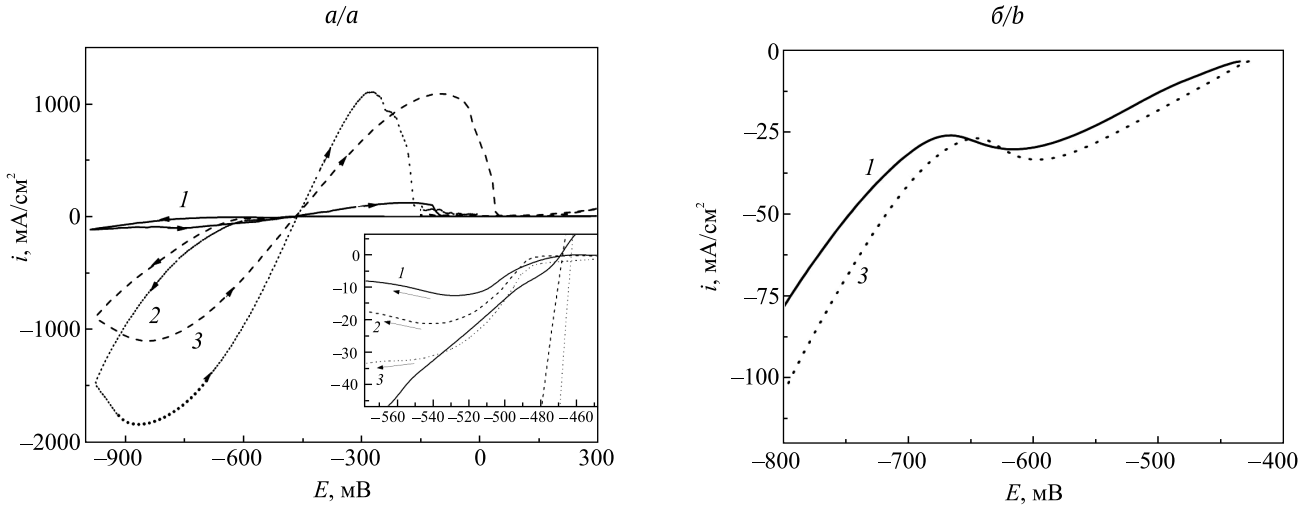

Рис. 4. Раствор для электрохимического синтеза сплава Sn–Ag:
а – ЦВА-кривые для медного рабочего электрода с покрытием Ni–P;
б – катодные сканы ЦВА-кривых для рабочего электрода – оловянной фольги.
Температура электролита, °C: *1* – 20; *2* – 40; *3* – 60

Fig. 4. Solution for electrochemical synthesis of Sn–Ag alloy:
a – CVA for copper working electrode with Ni–P coating;
b – cathodic scans of CVA curves for tin working electrode.
Electrolyte temperature, °C: *1* – 20; *2* – 40; *3* – 60

На анодных сканах ЦВА-кривых для раствора полного состава в области потенциалов от –460 до +50 мВ (рис. 4, *а*) присутствуют пики, соответствующие растворению сплава Sn–Ag. Необходимо отметить, что площадь такого пика для сплава Sn–Ag, осажденного при 60 °C (см. рис. 4, *а*, кривая *3*), меньше, чем для сплава, полученного при 40 °C (см. рис. 4, *а*, кривая *2*). Данный факт свидетельствует о том, что процесс восстановления водорода(I) на поверхности сплава интенсифицируется с ростом температуры электролита.

Из результатов эксперимента для двух рабочих электродов видно, что с ростом температуры раствора потенциалы начала восстановления водорода(I), Ag(I) и Sn(II) смещаются в положительную сторону. На оловянном электроде, в сравнении с электродом с покрытием Ni–P, восстановление водорода(I) начинает осуществляться в более отрицательной области потенциалов (сдвиг на 120–180 мВ) с плотностями токов почти на порядок меньшими.

Восстановление Ag(I) на оловянном электроде происходит в области потенциалов, сдвинутой на 120–130 мВ в отрицательном направлении по сравнению с таковой для электрода с покрытием Ni–P, но характеризуется в 3,6–8,2 раза большими плотностями токов.

Восстановление Sn(II) и совместное восстановление Sn(II) и Ag(I) на оловянном рабочем электроде, в сравнении с электродом с покрытием Ni–P, происходят при потенциалах, бóльших на 30–130 мВ. Таким образом, на оловянном рабочем электроде формирование оловянных покрытий и покрытий из сплава Sn–Ag в области потенциалов от –460 до –670 мВ не сопровождается выделением водорода. Совместное электрохимическое восстановление Sn(II) и Ag(I) и только Ag(I) происходит одновременно с реакцией контактного вытеснения (1).

Для практического подтверждения выявленных закономерностей получали покрытия из сплава на двух подложках – медной фольге с покрытием Ni–P и оловянной фольге, определяли массу осажденного сплава при изменении плотности тока и рабочей температуры электролита. Результаты эксперимента

приведены в табл. 1, из которой следует, что изменение массы сплава за период времени от 1 до 10 мин больше для подложек с покрытием Ni–P в сравнении с оловянной фольгой, что находится в соответствии с установленными в результате проведения вольтамперометрического анализа закономерностями. Факты, свидетельствующие о меньшей скорости восстановления Sn(II) и Ag(I) на оловянной подложке и увеличении разницы в скоростях восстановления на Ni–P и олове с ростом температуры раствора, могут быть объяснены тем, что в результате протекания побочного процесса контактного вытеснения (реакция (1)), который происходит на катоде (оловянной фольге или покрытии Sn–Ag), в прикатодном пространстве накапливается Sn(II). Последний из-за локального изменения pH, имеющего место при восстановлении водорода(I), гидролизуется с образованием оксо- и гидроксосоединений, которые адсорбируются на катоде и вызывают его пассивацию. Хорошо известно, что процесс гидролиза усиливается с ростом температуры, следовательно, и пассивация электрода будет происходить быстрее.

Таблица 1

Зависимость изменения массы от длительности обработки подложек (медной фольги с покрытием Ni–P и оловянной фольги) в растворе для электрохимического синтеза сплава Sn–Ag, мг/см^2

Table 1

The dependence change in mass on the duration of substrates treatment (copper foil with Ni–P coating and tin foil) in the electrolyte for electrochemical synthesis of Sn–Ag alloy, mg/cm^2

Длительность электрохимического осаждения сплава, мин	Условия осаждения сплава и материал подложки					
	i = 6 мА/см^2, T = 20 °C		i = 9 мА/см^2, T = 20 °C		i = 9 мА/см^2, T = 60 °C	
	Sn	Cu/Ni–P	Sn	Cu/Ni–P	Sn	Cu/Ni–P
1	0,03	0,03	0,10	0,14	0,04	0,12
2	0,04	0,06	0,26	0,28	0,14	0,22
3	0,09	0,11	0,38	0,39	0,24	0,33
4	0,10	0,10	0,50	0,53	0,38	0,47
6	0,17	0,21	0,83	0,80	0,53	0,88
8	–	0,26	–	1,08	–	–
10	0,30	0,33	1,30	1,33	0,93	1,14

Для выяснения влияния температуры электролита и плотности тока на элементный состав сплава, скорость изменения массы покрытия сплава и выходы металлов по току осаждали Sn–Ag на медные подложки с покрытием Ni–P в течение 15 мин при T, равной 20; 40 и 60 °C, и i = 2–9 мА/см^2 (табл. 2, рис. 5). При варьировании плотности тока от 2 до 9 мА/см^2 при 20 °C во всем изученном диапазоне формируются однотонные матовые серые покрытия. С увеличением рабочей температуры электролита и ростом величины i покрытия становятся разнотонными, а при $i \geq 9$ мА/см^2 на краях подложки появляются дендриты. Дендритные образования при сушке образца покрытия легко осыпаются, вследствие чего ошибка в определении привеса образца делает измерение массы осажденного покрытия и расчет выхода металлов неточными.

Скорость формирования сплава уменьшается с возрастанием температуры электролита, но для всех T она увеличивается с ростом плотности тока (см. рис. 5). Снижение скорости формирования покрытия из сплава Sn–Ag с повышением рабочей температуры электролита, очевидно, связано с тем, что на свежеосажденной поверхности сплава интенсифицируются процессы восстановления водорода(I) и контактного вытеснения (реакция (1)), способствующие пассивации поверхности сплава.

Из данных табл. 2 видно, что с ростом температуры электролита содержание серебра в сплаве увеличивается, причем для i = 6 мА/см^2 в большей степени, чем для i = 9 мА/см^2. Так, при плотности тока 6 мА/см^2 при T = 20 °C и T = 60 °C сплав содержит 8,1 и 53,5 ат. % серебра соответственно, а при i = 9 мА/см^2 доля серебра в сплаве составляет 7,3 и 23,4 ат. %, т. е. с повышением плотности тока процесс восстановления серебра подавляется. Увеличение количества серебра, соосаждаемого в сплав с ростом величины T, свидетельствует об интенсификации процесса контактного вытеснения (реакция (1)). Максимальные суммарные выходы металлов по току (87,0–88,8 %) характеризуют процесс

получения сплава при 20 °С. Выходы по току уменьшаются с возрастанием температуры, что связано с увеличением доли реакции восстановления водорода(I) в совокупности катодных процессов, гидролизом Sn(II) и, как следствие, пассивацией поверхности катода (подложки).

Таблица 2

Зависимость содержания металлов в сплаве Sn–Ag и суммарного выхода металлов по току от температуры электролита и плотности тока (длительность электрохимического осаждения сплава 15 мин)

Table 2

The dependence of metals quota in the alloy Sn–Ag and the total yield of metal current on electrolyte temperature and current density (duration of alloy electroplating 15 min)

Температура, °С	Плотность тока, мА/см^2	Содержание металлов в сплаве, ат. %		Суммарный выход олова и серебра по току, %
		Sn	Ag	
20 ± 2	6	91,9 ± 1,8	8,1 ± 0,1	87,0 ± 2,0
	9	92,7 ± 1,8	7,3 ± 0,2	88,8 ± 2,0
45 ± 2	6	83,7 ± 1,7	16,3 ± 0,2	70,0 ± 2,5
	9	88,6 ± 1,8	11,4 ± 0,2	75,7 ± 3,2
60 ± 2	6	46,5 ± 0,9	53,5 ± 0,5	57,9 ± 15,0
	9	76,6 ± 1,5	23,4 ± 0,2	34,1 ± 10,0

Проанализировано влияние температуры электролита и плотности тока на морфологию поверхности сплава Sn–Ag (СЭМ-фотографии поверхности сплава приведены на рис. 6). При 20 °С и i = 6 мА/см^2 или i = 9 мА/см^2 поверхность покрытия представлена плотноупакованными зернами неправильной формы длиной 1,6–2,5 мкм, шириной от 2,0–1,5 мкм. Увеличение температуры до 40 °С приводит к тому, что морфология поверхности покрытий из сплава становится различной. При i = 6 мА/см^2 покрытие остается плотноупакованным, но размеры кристаллитов увеличиваются, происходит их сращивание, затрудняющее определение границ зерен. При i = 9 мА/см^2 на поверхности покрытия появляются разрозненные крупные кристаллиты величиной от 15 до 25 мкм. Поверхность покрытий, сформированных при T = 60 °С и i = 6 мА/см^2, представлена неплотноупакованными частицами неправильной формы с большим разбросом по размерам от 0,2 до 20,0 мкм. При T = 60 °С и i = 9 мА/см^2 увеличивается количество крупных кристаллитов и на их гранях, выступающих над поверхностью, появляются дендритные образования длиной от 0,2 до 1,5 мкм.

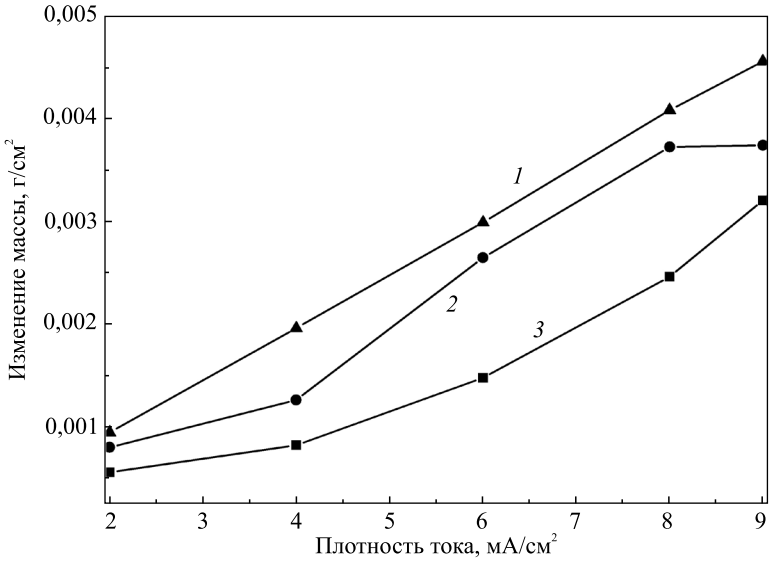

Рис. 5. Зависимости изменения массы покрытия Sn–Ag от плотности тока для температур электролита, °С: *1* – 20; *2* – 40; *3* – 60 (подложка Ni–P, длительность электрохимического осаждения сплава 15 мин)

Fig. 5. The dependence Sn–Ag coating mass on the current density for electrolyte temperatures, °C: *1* – 20; *2* – 40; *3* – 60 (substrate Ni–P, duration of alloy electroplating 15 min)

Известно [18], что дендриты на поверхности покрытия появляются по следующим двум причинам: достижение предельной диффузионной плотности тока при осаждении покрытий; пассивация отдельных граней кристаллитов покрытия, обусловленная различными физико-химическими процессами (гидролиз, коллоидообразование, адсорбция продуктов гидролиза на поверхности катода или анода, окисление поверхности электрода компонентами раствора и др.), протекающими в электролите при

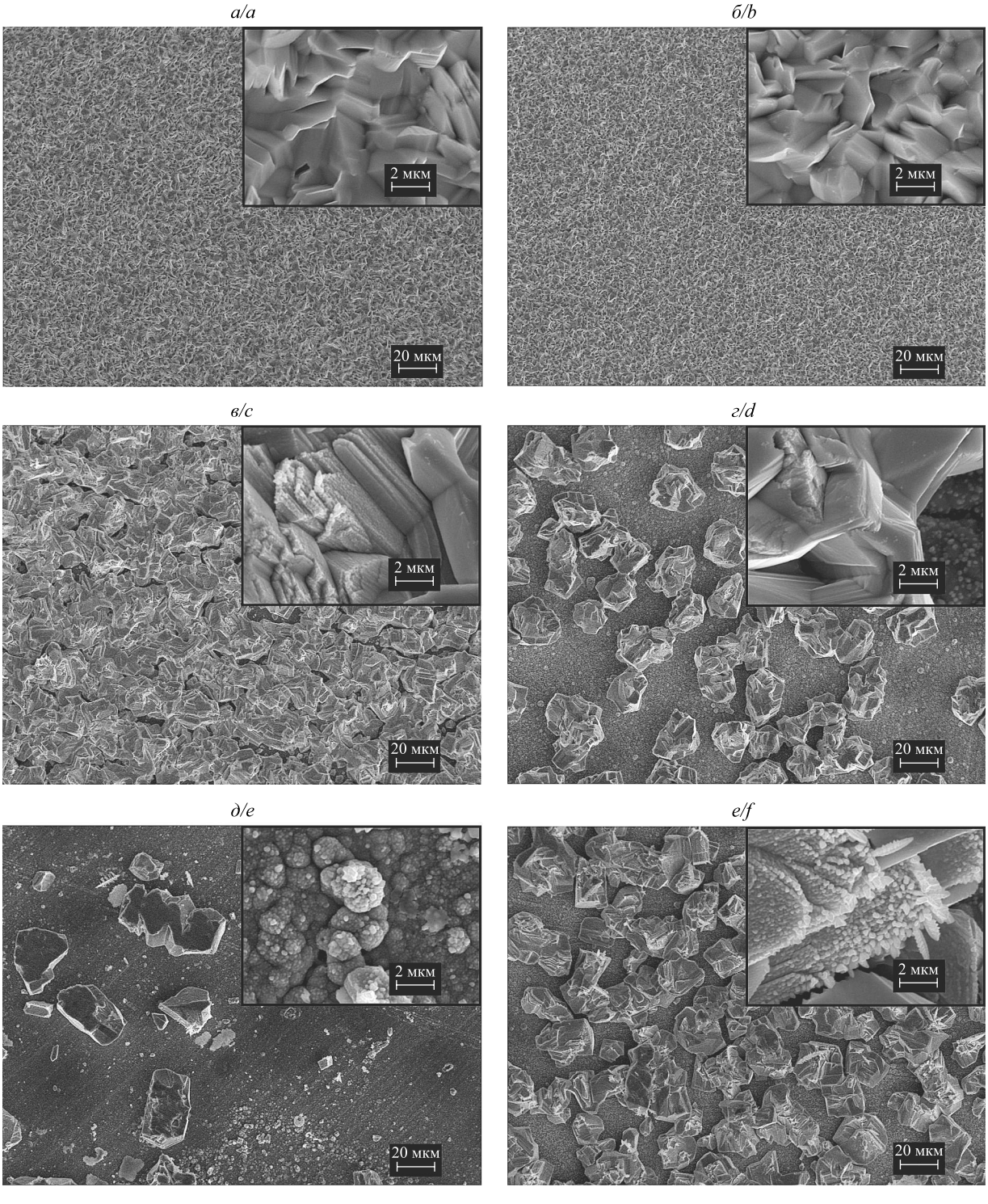

Рис. 6. СЭМ-фотографии поверхностей покрытий из сплава Sn–Ag, осажденных при плотностях тока 6 мА/см^2 (*а*, *в*, *д*) и 9 мА/см^2 (*б*, *г*, *е*) и температурах электролита: 20 °С (*а*, *б*); 40 °С (*в*, *г*); 60 °С (*д*, *е*). Длительность формирования покрытия 15 мин

Fig. 6. SEM-photo of the Sn–Ag alloy coatings surface deposited at current densities of 6 mA/cm^2 (*a*, *c*, *e*) and 9 mA/cm^2 (*b*, *d*, *f*), at for electrolyte temperatures: 20 °C (*a*, *b*); 40 °C (*c*, *d*); 60 °C (*e*, *f*). The duration of coating deposition was 15 min

электролизе. Образование дендритов при повышенной рабочей температуре электролита при электрохимическом синтезе сплава Sn–Ag связано с частичной пассивацией поверхности катода из-за одновременного осуществления на катоде как процессов электрохимического восстановления Sn(II) и Ag(I), так и восстановления Ag(I) в результате реакции (1), как это показано выше.

Заключение

Установлено, что оптимальными условиями для электрохимического синтеза из сульфатного электролита покрытий из сплава Sn–Ag с составом, близким к эвтектическому (7,1–8,3 ат. %), и суммарным выходом металлов по току 88,8–87,0 % в сильнокислом сульфатном электролите являются температура электролита 20 °C, плотность тока 6–9 мА/см^2.

Электрохимическое восстановление Sn(II) и Ag(I) на поверхности сплава сопровождается процессом контактного вытеснения Ag(I) оловом, соосажденным в покрытие.

С увеличением рабочей температуры электролита в наименьшей степени интенсифицируется процесс восстановления Ag(I), в наибольшей – процесс совместного восстановления Ag(I) и Sn(II).

Содержание серебра в сплаве увеличивается с ростом температуры электролита, что в малой степени связано с повышением скорости электрохимических реакций восстановления Ag(I), но главным образом обусловлено осаждением серебра в сплав в результате увеличения скорости реакции контактного вытеснения Ag(I) оловом и переходом Sn(II) из покрытия в раствор.

С возрастанием рабочей температуры электролита уменьшается скорость формирования сплава и падает выход металлов по току. Установленный факт связан, с одной стороны, с ростом вклада восстановления водорода(I) на свежеосажденной поверхности сплава в суммарный катодный процесс, с другой стороны, – с пассивацией поверхности подложки (катода), вызванной адсорбцией оксо- и гидроксосоединений олова(II), образующихся при «избыточном» накоплении в прикатодном пространстве ионов Sn(II) из-за контактного вытеснения Ag(I) оловом, их гидролиза вследствие повышения pH, происходящего при электролизе воды.

Пассивация поверхности катода, возрастающая с повышением рабочей температуры электролита, является причиной появления дендритных образований на поверхности растущего покрытия.

Библиографические ссылки

1. Lee TK, Bieler TR, Kim CU, Ma H. *Fundamentals of lead-free solder interconnect technology*. New York: Springer; 2015. p. 29–80. DOI: 10.1007/978-1-4614-9266-5.

2. Kim JY, Yu J, Lee JH, Lee TY. The effects of electroplating parameters on the composition and morphology of Sn–Ag solder. *Journal of Electronic Materials.* 2004;33(12):1459–1464. DOI: 10.1007/s11664-004-0087-9.

3. Nakano H, Oue S, Uranaka M, Masuda M, Fukushima H, Saka Y, et al. Electrodeposition of Sn–Ag alloys and its connecting reliability for automotive connectors. *Journal of the Japan Institute of Metals.* 2009;73(8):622–629. DOI: 10.2320/jinstmet.73.622.

4. Wei LX, Haseeb A, Yingxin G. Effects of thiourea and gelatin on the electrodeposition of Sn–Ag solder alloy. In: *Quality Electronic Design (ASQED). 4th Asia Symposium; 2012 July 10–11; Penang, Malaysia.* Penang: IEEE; 2012. p. 291–296. DOI: 10.1109/ACQED.2012.6320518.

5. Ozga P. Electrodeposition of Sn–Ag and Sn–Ag–Cu from thiourea aqueous solution. *Archives of Metallurgy and Materials.* 2006;51(3):413–421.

6. Park MS, Nam DH, Jung KM, Hong KS, Kwon HS. Effects of the degradation of methane sulfonic acid electrolyte on the collapse failure of Sn–Ag alloy solders for flip-chip interconnections. *RSC Advances.* 2017;7(37):23136–23142. DOI: 10.1039/C7RA02193C.

7. Kondo T, Obata K, Takeuchi T, Masaki S. Bright tin-silver alloy electrodeposition from an organic sulfonate bath containing pyrophosphate, iodide and triethanolamine as chelating agents. *Plating and Surface Finishing.* 1998;85(2):51–55.

8. Rudnik E, Wloch G. Studies on the electrodeposition of tin from acidic chloride–gluconate solutions. *Applied Surface Science.* 2013;265:839–849. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.11.130.

9. Survila A, Mockus Z, Kanapeckaite S, Stalnionis G. Kinetics of Sn(II) reduction in acid sulphate solutions containing gluconic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2012;667:59–65. DOI: 10.1016/j.jelechem.2011.12.009.

10. Врублевская ОН, Шикун МА, Воробьева ТН, Рабенок АМ, Гунич АС, Мельникова СГ. Электрохимическое осаждение сплава Sn–Ag, пригодного в качестве припоя. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2018;1:83–91.

11. Medvedev GI, Rybin AA, Makrushin NA. Electrodeposition of tin-indium alloy from a sulfate electrolyte in the presence of organic substances. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2012;85(4):604–611. DOI: 10.1134/S107042721204012X.

12. Pan B, Zang Q, Liu Z, Yang Y. Influence of butynediol and tetrabutylammonium bromide on the morphology and structure of electrodeposited cobalt in the presence of saccharin. *Materials Chemistry and Physics*. 2019;228:37–44. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.02.038.

13. Sekar R, Jagadesh K, Bapu G. Microstructure and corrosion behavior of electrodeposited nanocrystalline nickel prepared from acetate bath. *Korean Journal of Chemical Engineering.* 2015;32(6):1194–1200. DOI: 10.1007/s11814-014-0289-7.

14. Horváth B, Illés B, Shinohara T. Growth of intermetallics between Sn/Ni/Cu, Sn/Ag/Cu and Sn/Cu layered structures. *Thin Solid Films*. 2014;556:345–353. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.01.029.

15. Алкацев МИ. *Процессы цементации в цветной металлургии.* Москва: Металлургия; 1981. 116 с.

16. Vrublevskaya ON, Vorobyova TN, Galuza MG, Shikun MA, Kudaka AA, Venhlinskaya EE. Chapter 4. Synthesis of powders and coatings of tin and its alloys with a controlled composition and structure by cementation from solutions. *Advances in Chemistry Research.* 2019;52:133–239.

17. Ammar IA, Darwish S, Khalil MW, El-Taher S. Anodic Oxide Film Formation on Tin. *Corrosion*. 1990;46(3):197–202. DOI: 10.5006/1.3585091.

18. Ротинян АЛ, Тихонов КИ, Шошина ИА. *Теоретическая электрохимия.* Ротинян АЛ, редактор. Ленинград: Химия; 1981. 424 с.

References

1. Lee TK, Bieler TR, Kim CU, Ma H. *Fundamentals of lead-free solder interconnect technology*. New York: Springer; 2015. p. 29–80. DOI: 10.1007/978-1-4614-9266-5.

2. Kim JY, Yu J, Lee JH, Lee TY. The effects of electroplating parameters on the composition and morphology of Sn–Ag solder. *Journal of Electronic Materials.* 2004;33(12):1459–1464. DOI: 10.1007/s11664-004-0087-9.

3. Nakano H, Oue S, Uranaka M, Masuda M, Fukushima H, Saka Y, et al. Electrodeposition of Sn–Ag alloys and its connecting reliability for automotive connectors. *Journal of the Japan Institute of Metals.* 2009;73(8):622–629. DOI: 10.2320/jinstmet.73.622.

4. Wei LX, Haseeb A, Yingxin G. Effects of thiourea and gelatin on the electrodeposition of Sn–Ag solder alloy. In: *Quality Electronic Design (ASQED). 4th Asia Symposium; 2012 July 10–11; Penang, Malaysia.* Penang: IEEE; 2012. p. 291–296. DOI: 10.1109/ACQED.2012.6320518.

5. Ozga P. Electrodeposition of Sn–Ag and Sn–Ag–Cu from thiourea aqueous solution. *Archives of Metallurgy and Materials.* 2006;51(3):413–421.

6. Park MS, Nam DH, Jung KM, Hong KS, Kwon HS. Effects of the degradation of methane sulfonic acid electrolyte on the collapse failure of Sn–Ag alloy solders for flip-chip interconnections. *RSC Advances.* 2017;7(37):23136–23142. DOI: 10.1039/C7RA02193C.

7. Kondo T, Obata K, Takeuchi T, Masaki S. Bright tin-silver alloy electrodeposition from an organic sulfonate bath containing pyrophosphate, iodide and triethanolamine as chelating agents. *Plating and Surface Finishing.* 1998;85(2):51–55.

8. Rudnik E, Wloch G. Studies on the electrodeposition of tin from acidic chloride–gluconate solutions. *Applied Surface Science*. 2013;265:839–849. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.11.130.

9. Survila A, Mockus Z, Kanapeckaite S, Stalnionis G. Kinetics of Sn(II) reduction in acid sulphate solutions containing gluconic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2012;667:59–65. DOI: 10.1016/j.jelechem.2011.12.009.

10. Vrublevskaya ON, Shikun MA, Vorobyova TN, Rabenok AM, Gunich AS, Melnikova SG. Electrochemical plating of Sn–Ag alloy applicable as a solder. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2018;1:83–91. Russian.

11. Medvedev GI, Rybin AA, Makrushin NA. Electrodeposition of tin-indium alloy from a sulfate electrolyte in the presence of organic substances. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2012;85(4):604–611. DOI: 10.1134/S107042721204012X.

12. Pan B, Zang Q, Liu Z, Yang Y. Influence of butynediol and tetrabutylammonium bromide on the morphology and structure of electrodeposited cobalt in the presence of saccharin. *Materials Chemistry and Physics*. 2019;228:37–44. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.02.038.

13. Sekar R, Jagadesh K, Bapu G. Microstructure and corrosion behavior of electrodeposited nanocrystalline nickel prepared from acetate bath. *Korean Journal of Chemical Engineering.* 2015;32(6):1194–1200. DOI: 10.1007/s11814-014-0289-7.

14. Horváth B, Illés B, Shinohara T. Growth of intermetallics between Sn/Ni/Cu, Sn/Ag/Cu and Sn/Cu layered structures. *Thin Solid Films*. 2014;556:345–353. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.01.029.

15. Alkatsev MI. *Protsessy tsementatsii v tsvetnoi metallurgii* [Cementation processes in non-ferrous metallurgy]. Moscow: Metallurgiya; 1981. 116 p. Russian.

16. Vrublevskaya ON, Vorobyova TN, Galuza MG, Shikun MA, Kudaka AA, Venhlinskaya EE. Chapter 4. Synthesis of powders and coatings of tin and its alloys with a controlled composition and structure by cementation from solutions. *Advances in Chemistry Research.* 2019;52:133–239.

17. Ammar IA, Darwish S, Khalil MW, El-Taher S. Anodic Oxide Film Formation on Tin. *Corrosion*. 1990;46(3):197–202. DOI: 10.5006/1.3585091.

18. Rotinyan AL, Tikhonov KI, Shoshina IA. *Teoreticheskaya elektrokhimiya* [Theoretical electrochemistry]. Rotinyan AL, editor. Leningrad: Khimiya; 1981. 424 p. Russian.

Статья поступила в редколлегию 24.07.2019.
Received by editorial board 24.07.2019.