

УДК 621.793.3

Е.С. ТЕЛЕШ, Т.Н. ВОРОБЬЕВА

ПРОЦЕССЫ СПЛАВООБРАЗОВАНИЯ ПРИ КОНТАКТНОМ ОСАЖДЕНИИ ПЛЕНОК ОЛОВА НА МЕДЬ*

Fine-grained, compact and adherent tin coating on copper was obtained using cementation reaction from the modified acidic thiourea solution. Deposited films have a thickness up to 3 μm and are composed of Sn, Cu_6Sn_5 and Cu_3Sn . Sn cementation on copper was found to be accompanied by side process of copper dissolution with the evolution of hydrogen. Copper dissolution was found to enhance (in deposition rate and limiting film thickness. The alloy formation occurs through parallel processes of low temperature diffusion and dissolution and reduction of both metals.

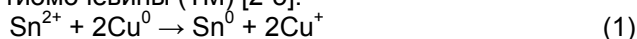
Покрyтия на основе олова и его сплавов с медью нашли широкое применение в промышленности благодаря таким полезным свойствам, как способность к пайке, коррозионная стойкость, хороший внешний вид, низкая токсичность [1-3]. Покрyтия олова на меди используются в электронной промышленности для производства контактов и печатных плат. Традиционно эти покрyтия получают электроосаждением из растворов [2]. Альтернативным, более экономичным и простым способом могло бы стать безэлектролизное осаждение, в особенности контактное. В процессе реакции контактного вытеснения (КВ) осаждение металла из раствора происходит на микрокатодных участках поверхности, в то время как растворение металла подложки - на микроанодных. Преимуществами этого метода являются простота аппаратного оформления, доступность, а также возможность получения пленок металлов на поверхности сложнопрофилированных деталей в отсутствие токоподвода. К недостаткам КВ относятся малая толщина и в некоторых случаях - пористость осаждаемых покрyтий [4]. Химическое осаждение олова из растворов в присутствии восстановителя могло бы устранить эти недостатки, но, к сожалению, этот процесс нельзя осуществить, поскольку из-за относительно высокого перенапряжения выделения водорода олово не катализирует окисление большинства восстановителей, используемых при химическом восстановлении металлов (гидразин, гипофосфит, борогидрид).

При исследовании процесса КВ олова на меди авторами работ [4, 5] было отмечено избыточное (по отношению к стехиометрическому) растворение меди, однако природа этого процесса не ясна. Там же был установлен факт формирования сплава Cu-Sn, включающего интерметаллид, что обеспечило улучшение эксплуатационных свойств (защитная способность, коррозионная стойкость) осаждаемых пленок. Недостатком разработанных ранее растворов контактного вытеснения менее благородного металла (олова) более благородным металлом (медью) являлась нестабильность раствора, небольшая для обеспечения хороших защитных свойств толщина оловосодержащего покрyтия (оптимально 2 мкм). До настоящего времени отсутствуют экспериментальные данные, позволяющие аргументировать природу сплавообразования при КВ из растворов.

Целью данной работы являлось модифицирование состава раствора КВ олова медью для улучшения качества осаждаемых покрyтий олова и увеличения их толщины, а также изучение природы побочных процессов, сопровождающих процесс КВ, которые отвечают за фазовый состав и структуру осаждаемого покрyтия.

Методика эксперимента

Контактное осаждение олова на медь осуществимо в сильноокислой среде ($\text{pH} < 1$) в присутствии тиомочевины (ТМ) [2-5]:



*Авторы статьи - сотрудники НИИФХП БГУ.

Тиомочевина и ее производные [8] образуют с ионами меди(I) прочные комплексы состава $[\text{Cu}(\text{TM})_2]^+$ ($\log \beta_2=11,1$) и $[\text{Cu}_2(\text{TM})_2]^{2+}$ ($\log \beta_{22}=18,5$)[9], в результате чего редокс-потенциал пары Cu^+/Cu сильно смещается в отрицательном направлении, а протекание реакции (1) становится возможным.

Состав раствора КВ был нами подобран с учетом имеющихся в литературе данных [2-8] и включал следующие компоненты, моль·дм⁻³: $\text{SnCl}_2 - 0,1$; $\text{HCl} - 0,25$; $\text{SC}(\text{NH}_2)_2 - 1$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,75$; *n*-толуолсульфокислота - 0,35; $\text{NaH}_2\text{PO}_2 - 0,18$; Triton X-100 (полиоксиэтилен-(10)-изооктилфениловый эфир) - 1 г·дм⁻³. Осаждение проводили при температуре раствора 80 °С.

Пленки олова осаждали на подложки из медной фольги (99,99 %) толщиной 50 мкм при термостатировании раствора и перемешивании магнитной мешалкой. Гравиметрически фиксировали изменение массы образцов до и после осаждения. Для проведения каждого опыта использовали свежую порцию раствора. Количество олова в образцах определяли, растворяя их в смеси HCl и H_2O_2 (1:1 по объему) и анализируя содержание олова в полученных растворах методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) на спектрометре Spectro Flame Modula (ФРГ). Точность определения составляла ± 1 %.

Потенциалы погружения медного и оловянного электродов измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения с помощью потенциостата ПИ-50-1.1.

Микроструктуру и состав поверхности образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420, снабженного приставкой RONTES для рентгеноспектрального микроанализа (РСМД).

Для фазового анализа полученных пленок использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3.0. Съёмку рентгенограмм проводили на излучении CoK_α со скоростью 1 град/мин. Линии на рентгенограммах идентифицировали по данным картотеки JCPDS [10]. Состав поверхности полученных образцов без их очистки или травления изучали методом РФЭС с помощью электронного спектрометра ЭС-2401 с рентгеновским излучением MgK_α .

Результаты и их обсуждение

Гравиметрическое исследование реакции КВ олова на меди

Поверхность меди, погруженной в раствор КВ, мгновенно покрывается блестящей серебристой пленкой олова. По мере увеличения толщины покрытия становится матовым, однако адгезия к подложке не ухудшается, пленка остается хорошо сцепленной с основой.

Было установлено, что при осаждении олова масса образцов уменьшается со скоростью 1,75 мг·см⁻²·ч⁻¹. Уменьшение массы происходит в результате осаждения олова и растворения меди согласно уравнению реакции (1). При отсутствии побочных процессов толщина осажденной пленки олова *h* (мкм) может быть вычислена по формуле

$$h = \frac{10^4 \Delta m M_{\text{Sn}}}{(M_{\text{Sn}} - 2M_{\text{Cu}}) S \rho_{\text{Sn}}}, \quad (2)$$

где M_{Sn} и M_{Cu} - относительные молекулярные массы олова и меди соответственно; Δm - изменение массы образца после осаждения на нем олова, г; S - площадь образца, см²; ρ_{Sn} - плотность олова, равная 7,295 г·см⁻³. Оценка (2), выполненная с использованием экспериментально полученных значений убыли массы образцов меди с покрытием олова, приводит к неправдоподобно высоким величинам *h* (например, 7 и 50 мкм для времени осаждения 5 и 100 мин соответственно). Таким образом, становится очевидно, что убыль массы Δm происходит не только за счет вытеснения меди оловом, но и в результате избыточного по сравнению со стехиометрическим растворения меди.

Не конкретизируя возможных путей перехода Cu в раствор, можно записать;

$$\Delta m = m_{\text{Sn}} - m_{\text{Cu}}, \quad (3)$$

где m_{Sn} - масса осажженного олова, определяемая при А³С-анализе образцов, m_{Cu} - масса растворенной меди.

Используя соотношение (3), по данным гравиметрического определения Δm и результатам АЭС-анализа содержания олова в осажженных пленках можно вычислить количество растворяющейся меди (таблица). Полученные данные свидетельствуют, что в раствор переходит в 2-2,3 раза больше меди, чем требуется для восстановления олова по уравнению реакции (1).

Изменение массы образцов, масса осажженного олова и растворенной меди при КВ, мг·см⁻³

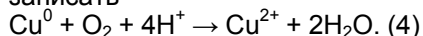
τ , мин	Δm	m_{Sn}	m_{Cu}	Мольное отношение растворенной меди и осажженного олова
5	-0,36	0,24	0,61	4,64
10	-0,42	0,37	0,79	4,04
15	-0,53	0,43	0,96	4,20
20	-0,70	0,53	1,24	4,33
30	-1,10	0,78	1,88	4,52
40	-1,29	0,94	2,23	4,43
60	-1,64	1,15	2,79	4,53
80	-2,23	1,71	3,94	4,31
100	-2,64	2,00	4,64	4,33

Изменение массы осажженного олова по мере протекания КВ представлено на рис. 1. Скорость осаждения составляет 1,1 мг·см⁻²·ч⁻¹ что соответствует 1,5 мкм·ч⁻¹ по толщине. Как правило, в случае образования плотного осадка с хорошей адгезией к подложке реакции КВ постепенно замедляются, а на кривой зависимости толщины пленки от времени осаждения i появляется участок плато [2, 3]. Прекращение реакции в таких случаях обусловлено уменьшением площади микроэлектродов или ростом омического сопротивления раствора в лорах растущей пленки [11].

В данном случае осаждение олова на поверхности медной подложки не препятствует протеканию реакции (см. рис.1). По-видимому, это обусловлено использованием раствора модифицированного состава, а именно повышением концентрации тиомочевины одновременно с увеличением кислотности среды. В таких условиях окислительно-восстановительный потенциал пары Cu^+/Cu смещается в отрицательном направлении [2, 3], что приводит к росту электродвижущей силы реакции КВ; кроме того, усиленное восстановление металла подложки способствует увеличению площади поверхности растущей пленки. Указанные факторы ответственны за повышение скорости осаждения олова и предельно достижимой толщины пленки.

Побочные реакции окисления металла подложки и осаждаемого металла, сопровождающие КВ олова медью

Реакции КВ часто сопровождаются побочными процессами, в которых может принимать участие как металл подложки, так и осаждаемый металл [11]. К избыточному потреблению металла подложки может приводить его окисление растворенным в воде кислородом воздуха. Так, в случае окисления меди в кислой среде можно записать



Следует отметить, что скорость восстановления кислорода обычно невелика из-за его малой растворимости в воде ($1,3 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³ при температуре 20 °С и давлении 1 атм)

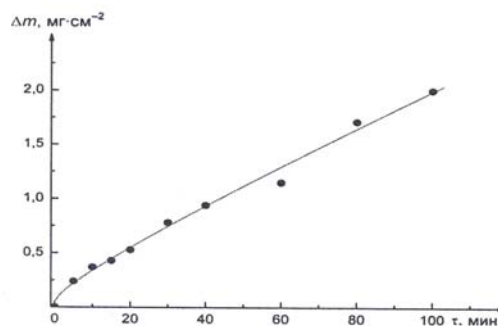
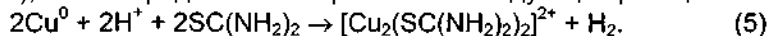


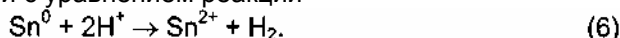
Рис. 1. Зависимость массы осажженного олова от длительности КВ

и уменьшается по мере повышения температуры реакционной смеси, поэтому данная реакция не может вносить ощутимый вклад в процесс сверхсте-хиометрического растворения меди.

Нами была исследована возможность окисления меди в растворе КВ, не содержащем хлорид олова(II). Было установлено, что растворение меди происходит с достаточно высокой скоростью ($2,3 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$) и сопровождается интенсивным газовыделением. Принимая во внимание тот факт, что в присутствии тиомочевины потенциал меди сильно смещается в отрицательном направлении вследствие комплексообразования (измеренное нами значение потенциала медного электрода в растворе КВ, не содержащем SnCl_2 , составило $-0,64 \text{ В}$ относительно хлорсеребряного электрода сравнения), можно предположить протекание следующей реакции:



Поскольку процесс КВ олова на меди происходит в сильноокислой среде, нельзя полностью исключить растворение осажденного олова с выделением водорода в соответствии с уравнением реакции

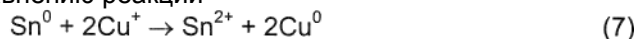


Этот процесс также приводит к увеличению потери массы образцами. Было установлено, что скорость растворения олова в растворе КВ, идентичном исследуемому, но не содержащем хлорида олова(II), довольно низкая и составляет $0,2 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$, что в 5,5 раза меньше скорости осаждения Sn в данном растворе.

Соосаждение растворяющегося металла подложки в сплав

В результате накопления в растворе ионов растворяющегося металла подложки становится возможным его соосаждение с металлом, вытесняемым из раствора, и образование сплава. Вероятность образования сплавов при реакции КВ особенно высока в том случае, если осаждаемый металл и металл подложки склонны к образованию твердых растворов и/или интерметаллидов в твердом состоянии [12, 13]. Согласно фазовой диаграмме Cu-Sn [14] при комнатной температуре в равновесной системе могут присутствовать фазы Cu, Sn, твердый раствор на основе меди (α -фаза) и два интерметаллических соединения $\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ и Cu_3Sn

Для изучения возможности восстановления перешедшей в раствор меди(I) оловом согласно уравнению реакции



состав раствора КВ модифицировали, исключив хлорид олова(II) и дополнительно введя $0,1 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ хлорида меди(I), после чего провели контактное осаждение меди на оловянной фольге. Наличие меди фиксировали методом EDX, а при химическом анализе образцов - методом АЭС. Было установлено, что осаждение меди начинается через 30 мин после погружения олова в раствор. В течение 45 мин осаждается около $0,03 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ меди, и в дальнейшем эта величина практически не изменяется. В реальном процессе КВ олова на меди по реакции (1) локальная концентрация ионов меди(I) вблизи реакционной поверхности может сильно возрастать. Кроме того, соосаждение металлов в сплав часто происходит при менее отрицательных потенциалах, чем осаждение чистого металла [13]. По этим причинам осаждение растворенной меди может протекать более интенсивно, чем в модельных опытах.

Химический и фазовый состав продуктов КВ олова медью

На рентгенограммах пленок олова, контактно осажденных на медь и различающихся временем КВ (рис. 2 а), присутствуют рефлексы индивидуальных фаз олова и меди, а также рефлекс при $35,3 \text{ град}$, который может быть отнесен к фазе Cu_6Sn_5 . В пользу образования данной фазы свидетельствуют также уширения дифракционных отражений при $50,7$ и $74,4 \text{ град}$.

Вероятнее всего, фаза меди, регистрируемая на рентгенограммах, относится к подложке. В процессе осаждения олова наряду с интерметаллидом Cu_6Sn_5 появляется более богатая медью фаза Cu_3Sn (рис. 2 б). Объяснить появление интерметаллидов можно, предположив протекание низкотемпературной диффузии меди из подложки в пленку осаждаемого олова. Подобные процессы известны:

например, при осаждении тонких слоев олова на медь контактно-химическим способом (100 нм) [16] и методом вакуумного напыления [17] уже при относительно низких температурах (менее 100 °С) наблюдается взаимная диффузия компонентов, в результате которой образуются интерметаллические соединения Cu_6Sn_5 и Cu_3Sn . При этом диффузия меди в олово происходит по междоузлиям, а транспорт олова в медь - по межзерненным границам.

Анализ полученного обзорного РФЭ-спектра позволил установить, что в состав приповерхностного слоя пленок олова помимо атомов этого металла входят атомы кислорода и углерода, пинии меди в спектре не были обнаружены. Полученное значение энергии связи Sn 3d_{5/2}, равное 487,2 эВ, близко к справочным данным [15] для оксида олова(IV) - 487,0 эВ. Соотношение интенсивностей линий Sn 3d_{5/2} и O 1s соответствует оксиду олова(IV) с небольшим количеством адсорбированной воды. Форма дублета Sn 3d соответствует наличию всех атомов олова на поверхности образцов в одном и том же валентном состоянии. Поскольку метод РФЭС позволяет характеризовать только тонкие пленки, толщина которых не превышает нескольких нанометров, наличие на поверхности образцов $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ может быть вызвано окислением металла при контакте с атмосферным воздухом. Тот факт, что осаждение олова проводили из сильноокислого раствора, позволяет считать маловероятной возможность адсорбции и последующего окисления гидроксосоединений Sn(II).

Особый интерес представляет обнаруженное восстановление меди оловом по реакции (7), уже описанное нами, и отсутствие меди на поверхности пленки, судя по РФЭ-спектрам, из чего следует, что вполне возможна диффузия соосаждаемой меди в глубь пленки олова.

Таким образом, можно предположить существование двух путей поступления меди в сплав: низкотемпературная диффузия атомов меди из подложки и частичное восстановление перешедших в раствор ионов меди(!).

Микроструктура покрытий олова

В процессе контактного осаждения микроструктура пленок олова претерпевает значительные изменения. На начальном этапе образуется блестящая серебристая пленка, которая характеризуется хорошей адгезией к подложке, равномерностью, отсутствием макропор. Блеск покрытия, который обусловлен плавным образом микроструктурой исходной медной подложки, сохраняется в течение первых 10 мин осаждения. Затем пленка постепенно теряет блеск и становится матовой. При нахождении в растворе КВ 100 мин и более из-за усиленного растравливания медной подложки поверхность покрытия становится шероховатой, на ней обозначаются полосы травления.

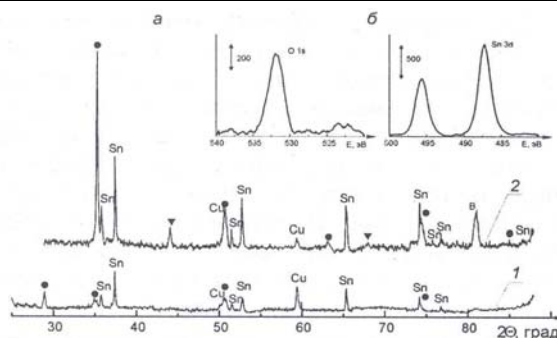


Рис. 2. Состав пленок олова, контактно осаждаемых на медь: а - данные рентгенофазового анализа образцов при 30 мин (1) и 100 мин (2) осаждения (● - Cu_6Sn_5 , ▼ - Cu_3Sn); б - данные РФЭ-исследования, спектры O 1s и Sn 3d поверхности пленок, время осаждения 20 мин

Для получения равномерного покрытия очень важна начальная стадия осаждения. Чем мельче размер зерен на начальном этапе роста, тем слабее влияние дефектов подложки на качество получаемой пленки и меньше вероятность появления пор [7]. Согласно данным [7, 8], органические сульфокислоты (апкисульфокислоты с длинной цепи от 1 до 12 атомов углерода и замещенные бензолсульфокислоты) способствуют формированию равномерного слоя нанокристаллических зародышей олова на начальной стадии осаждения пленки. В данной работе для обеспечения условий осаждения плотных мелкокристаллических покрытий использовали раствор КВ, содержащий толуолсульфокислоту. При погружении меди в раствор КВ уже через 30 с ее поверхность оказывается полностью заполненной зародышами олова размером $0,5 \pm 1$ мкм (рис. 3 а). Вместе с тем на поверхности пленки присутствуют выступающие над ее плоскостью объемные кристаллиты диаметром 1 ± 2 мкм, которые не наблюдались на исходной поверхности меди. Обращает на себя внимание тот факт, что по мере роста толщины пленки (рис. 3 б, 40 мин осаждения) размер ее зерен изменяется слабо, однако они становятся более рельефными. Данное явление объясняется тем, что между зернами происходит вытравливание меди из подложки, а олово осаждается на микрокатодных участках поверхности, которые формируются на начальном этапе процесса. Поскольку скорость осаждения олова достаточно высока и избыточное растворение меди также протекает интенсивно, представляется маловероятным, что медь поступает к поверхности раздела фаз металл/раствор исключительно за счет низкотемпературной диффузии атомов через слой осажденного олова. По-видимому, контакт металлической меди с раствором осуществляется через поры (каналы), разделяющие зерна пленки. Формирование кристаллитов размерами 2 ± 10 мкм (рис. 3 б) на некоторых участках поверхности пленок может быть обусловлено рекристаллизацией олова, свойственной этому легкоплавкому металлу [18], в результате интенсивно протекающих процессов растворения-восстановления. Эти же процессы способствуют образованию сплава и дают возможность избежать таких негативных последствий усиленного растворения металла подложки, как увеличение пористости и ухудшение адгезии осаждаемой пленки.

Таким образом, можно сделать ряд выводов:

- методом контактного вытеснения олова на меди из модифицированного авторами раствора получена однородная мелкозернистая пленка олова (размеры зерен $0,5 \pm 1$ мкм), обладающая хорошей адгезией к подложке. Скорость осаждения олова составляет $1,5 \text{ мкм} \cdot \text{ч}^{-1}$, толщина пленки может достигать 3 мкм. В состав пленки входят интерметаллы иды Cu_6Sn_5 и Cu_3Sn и фаза индивидуального олова;
- подтверждено, что процесс осаждения олова сопровождается избыточным по отношению к реакции контактного вытеснения окислением металла подложки. Впервые показано, что в кислой среде в присутствии тиомочевины медь может быть окислена не только кислородом воздуха, растворенным в воде, но и ионами водорода;
- выявлена возможность восстановления ионов Cu(I) оловом совместно с ионами Sn(II) ;

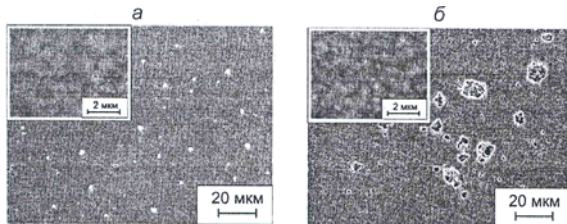


Рис. 3. Электронные микрофотографии пленок олова на меди на разных стадиях роста: а – 0,5; б – 40 мин

- установлены процессы, ответственные за сплавообразование при контактом вытеснении олова на меди, к которым относятся низкотемпературная диффузия атомов металлов и параллельно протекающие растворение и восстановление

обоих участвующих в контактном вытеснении металлов;

• показано, что интенсификация побочного процесса растворения металла подложки способствует увеличению предельно достижимой толщины покрытия.

1. Huttunen-Saarivirta E., Tiainen T. //J. of Mater. Proc. Tech. 2005. Vol. 170. P. 211.
2. Николаева В.А. / Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 3. С. 690.
3. Орехов А.И., Королева Т.С., Кучеренко В.И., Королев Г.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 4. С. 81.
4. Воробьева Т.Н., Телеш Е.С., Врублевская О. Н. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Мн., 2003. Вып. 2. С. 111.
5. Воробьева Т.Н., Рева О. В. //Труды конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика Н.Ф. Ермоленко. Мн., 2000. С. 196.
6. Ito J., Tetsuro A., Makoto Y. et al. Пат. США 2000. № 6045860.
7. Huttunen-Saarivirta E.//Surf. Coat. Tech. 2002. Vol. 160. P. 288.
8. Bokisa G.S., Bishop C.V., Kochilla J.R. Пат. США 2002. № 6361823 B1.
9. Mironov I.V., Tsvlodub L. D. //J. Sol. Chem. 1996. Vol. 25. № 3. P. 315.
10. Powder Diffraction File. JcpDS. // Int. Centre for Diffraction Data. Swarthmore, 1989.
11. Power G.P., Ritchie I.M. // Mod. Asp. Electrochem. New York, 1975. № 11. P. 199.
12. Straumanis M.E., Fang C. C. // J. Electrochem. Soc. 1951. Vol. 98. № 1. P. 9.
13. Power G.P., Ritchie I. M. // Aust. J. Chem. 1976. Vol. 29. № 4. P. 699.
14. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справ.: в 3 т. / Под ред. Н.П. Лякишева. М., 1997. Т. 2. С. 323.
15. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справ. М., 1984. С. 211.
16. Fujiwara Y. // Thin Solid Films. 2003. Vol. 425. P. 121.
17. Chopra R., Ohring M., Oswald R.S. //Thin Solid Films. 1982. Vol. 94. №4. P. 279.
18. Тютина К.М., Космадамианская Л. В. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1998. Т. 35. № 2. С. 146.

Поступила в редакцию 02.03.06.

Елена Сергеевна Телеш - младший научный сотрудник.

Татьяна Николаевна Воробьева - доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник.