

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Sn – Ag, ПРИГОДНОГО В КАЧЕСТВЕ ПРИПОЯ

О. Н. ВРУБЛЕВСКАЯ¹⁾, М. А. ШИКУН²⁾, Т. Н. ВОРОБЬЕВА^{1), 2)},
А. М. РАБЕНОК³⁾, А. С. ГУНИЧ³⁾, С. Г. МЕЛЬНИКОВА³⁾

¹⁾ Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾ Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

³⁾ УО «Минский государственный областной лицей», ул. Серова, 18, 220000, г. Минск, Беларусь

Предложен состав электролита для осаждения легкоплавкого сплава Sn–Ag, близкого по содержанию элементов к эвтектике, отличающийся от известного сильноокислого сульфатно-тиомочевинного раствора наличием добавок гидрохинона, 1,4-бутиндиола и цитрат-ионов. Показано, что, варьируя концентрацию добавок и плотность тока, можно управлять содержанием олова в сплаве в пределах 73–96 мас. %, скоростью роста покрытий от 2,7 до 15,6 мкм/ч, суммарным выходом металлов по току в пределах 55–99 %. Определено, что покрытия состоят из мелких зерен серебра величиной менее 0,5 мкм и пластинчатых кристаллов олова размером 3–20 мкм, возрастающим при повышении доли олова в сплаве. По данным термического анализа, максимум эндотермического пика плавления на ДСК-кривых сплавов Sn–Ag с содержанием олова более 73 мас. % приходится на 223,5 °С, что близко к $T_{\text{пл}}$ эвтектики. Площадь пика растет с увеличением доли олова в сплаве. Покрытия Sn–Ag, содержащие более 93 мас. % олова, близки по составу к эвтектике и характеризуются повышенным даже по сравнению с оловом растеканием расплава припоя, что делает их перспективными для пайки.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение; сплав; олово; серебро; припой; эвтектика; добавки в электролит.

Образец цитирования:

Врублевская О. Н., Шикун М. А., Воробьева Т. Н., Рабенко А. М., Гунич А. С., Мельникова С. Г. Электрохимическое осаждение сплава Sn–Ag, пригодного в качестве припоя // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2018. № 1. С. 83–91.

For citation:

Vrublevskaya O. N., Shikun M. A., Vorobyova T. N., Rabenok A. M., Gunich A. S., Melnikova S. G. Electrochemical plating of Sn–Ag alloy applicable as a solder. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2018. No. 1. P. 83–91 (in Russ.).

Авторы:

Ольга Николаевна Врублевская – кандидат химических наук, доцент; ученый секретарь.

Марина Александровна Шикун – магистрант кафедры неорганической химии химического факультета. Научный руководитель – О. Н. Врублевская.

Татьяна Николаевна Воробьева – доктор химических наук, профессор; главный научный сотрудник¹⁾, профессор кафедры неорганической химии химического факультета²⁾.

Анна Михайловна Рабенко – учащийся.

Ангелина Сергеевна Гунич – учащийся.

Светлана Геннадиевна Мельникова – учитель. Научный руководитель – О. Н. Врублевская.

Authors:

Olga N. Vrublevskaya, PhD (chemistry), docent; scientific secretary.

vrublevskaya.olga@gmail.com

Marina A. Shikun, masters degree student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

vrublevskaya.olga@gmail.com

Tatiana N. Vorobyova, doctor of science (chemistry), full professor; chief researcher^a, professor at the department of inorganic chemistry^b, faculty of chemistry.

vorobyovatn@gmail.com

Anna M. Rabenok, scholar.

Angelina S. Gunich, scholar.

Svetlana G. Melnikova, teacher.

ELECTROCHEMICAL PLATING OF Sn – Ag ALLOY APPLICABLE AS A SOLDER

*O. N. VRUBLEVSKAYA^a, M. A. SHIKUN^b, T. N. VOROBYOVA^{a,b},
A. M. RABENOK^c, A. S. GUNICH^c, S. G. MELNIKOVA^c*

^a*Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus*

^b*Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus*

^c*Minsk State Regional Lyceum, 18 Serova Street, Minsk 220000, Belarus*

The additions of hydroquinone, 1,4-butanediol and citrate ions to the known strongly acidic sulfate-thiourea solution for electrochemical deposition of Sn–Ag low-melting alloy are proposed, which provide to obtain the alloys of composition near to the eutectic one. It is shown that varying the content of the additions and current density it is possible to control tin content in the alloy in the range of 73–96 wt. %, the rate of coatings deposition from 2.7 to 15.6 $\mu\text{m/h}$, the total current yield in the range of 55–99 %. It is determined that coatings consist of fine silver grains less than 0.5 μm in size and lamellar tin crystals 3–20 μm in size, increasing with the rise of tin fraction in the alloy. According to thermal analysis data the maximum of endothermic peak in DSC curves corresponding to the melting of Sn–Ag alloy with tin content over 73 wt. % is found at 223.5 $^{\circ}\text{C}$, that is close to the melting temperature of the eutectic. The area of this peak increases with tin quota in the alloy. Sn–Ag coatings containing more than 93 wt. % of tin, similar in composition to the eutectic are characterized by high spreading of the molten solder even better as compared with tin, which makes these coatings promising for soldering.

Key words: electrochemical deposition; alloy; tin; silver; solder; additions to electrolyte.

Сплавы олова широко применяют в микроэлектронике и приборостроении в качестве припоев, антифрикционных и декоративных покрытий [1]. Особый интерес представляют бессвинцовые сплавы олова в связи с высокой токсичностью свинца [1; 2]. Сплавы олова с серебром эвтектического состава востребованы для пайки при сборке изделий электронной техники, поскольку характеризуются низкой температурой плавления в сравнении с оловом ($T_{\text{пл}}(\text{Sn}) = 231,9^{\circ}\text{C}$), а по механическим свойствам не уступают ему [2].

Сплав Sn–Ag получают методом сплавления в инертной атмосфере металлических порошков олова и серебра в требуемом соотношении в форме заготовок (шарики, прутки), для чего необходима точная дозировка порошков, а процесс выпуска заготовок является дорогостоящим [2]. Известен способ получения сплава Sn–Ag путем послойного электрохимического (гальванического) нанесения олова и серебра на подложку с последующей термообработкой в инертной атмосфере. Однако послойное осаждение металлов не позволяет воспроизводимо получать состав сплава, поверхность олова легко окисляется, а образование оксидов затрудняет процесс формирования сплавов при термообработке многослойной системы [3].

Возможно получение сплава методом совместного электрохимического восстановления Sn(II) и Ag(I). Проблемой одновременного выделения Sn и Ag на катоде с формированием сплава Sn–Ag контролируемого состава является большая разница в стандартных электродных потенциалах металлов: $E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0) = -0,136\text{ В}$, $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) = 0,799\text{ В}$ [4]. При таком соотношении потенциалов из растворов простых солей олова и серебра на катоде преимущественно выделяется серебро. Для получения покрытий, обогащенных оловом, применяют ряд приемов: вводят в раствор вещества, изменяющие перенапряжение выделения на катоде олова и серебра (например, столярный клей, желатину, двухатомные спирты и др.); увеличивают концентрацию соли олова(II) в сравнении с солью серебра(I) на 1–2 порядка; добавляют в раствор лиганды, образующие прочные комплексные соединения с ионами серебра [5]. Высокая склонность соединений Sn(II) и Sn(IV) к гидролизу также существенно ограничивает возможные составы растворов. К использованию пригодны растворы с $\text{pH} < 2$ или $\text{pH} > 10$ [6]. Кроме того, растворы нестабильны из-за окисления Sn(II) ионами Ag(I) с образованием коллоидного серебра.

Целью настоящего исследования является разработка состава электролита и условий электрохимического осаждения легкоплавкого сплава Sn–Ag, близкого по составу к эвтектике; определение характера влияния добавок в электролите и плотности тока на скорость осаждения покрытий, соотношение в них олова и серебра, выход металлов по току (ВТ), микроструктуру покрытий и их способность к пайке.

Методика эксперимента

Для осаждения покрытий из сплава Sn–Ag за основу был взят раствор, описанный в [7]. Его модифицировали путем добавления антиоксиданта (гидрохинона), ПАВ (1,4-бутиндиола), а также дополнительного источника лигандов – цитрата натрия (табл. 1). Выбор добавок был обусловлен тем, что гидрохинон может предотвратить окисление Sn(II) на аноде, а также восстановление ионов Ag(I) в объеме электролита; 1,4-бутиндиол может изменить перенапряжение восстановления на катоде олова(II) и серебра(I); цитрат-ионы образуют с Ag(I) комплексные соединения состава $[Ag_3(C_6H_5O_7)_{n+1}]^{3n-}$, характеризующиеся значительно большей устойчивостью ($K_{уст} = 10^{11}$) в сравнении с цитратными комплексами олова(II) состава $[Sn(C_3H_5O(COO)_3)_2]^{4-}$ ($K_{уст} = 1,9 \cdot 10^7$) [7–9].

Таблица 1

Составы растворов электрохимического осаждения сплава Sn–Ag

Table 1

Compositions of solutions for electrochemical deposition of Sn–Ag alloy

Компонент	Концентрация компонентов, моль/л				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
SnSO ₄ (сульфат олова)	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
AgNO ₃ (нитрат серебра)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
SC(NH ₂) ₂ (тиомочевина)	0,053	0,053	0,053	0,053	0,053
C ₆ H ₆ O ₂ (гидрохинон)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
H ₂ SO ₄ (серная кислота)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
C ₄ H ₄ (OH) ₂ (1,4-бутиндиол)	–	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$	–	$7,5 \cdot 10^{-4}$
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ (цитрат натрия)	–	–	–	0,10	0,10

Примечание. рН для компонентов № 1–3 составляет 0,5, для № 4, 5 – 2,0.

В качестве анодов использовали платиновую фольгу, покрытия осаждали в потенциостатическом режиме при температуре 20 ± 2 °С и плотности тока (j) 0,002–0,009 А/см². Катодом служила медная фольга с покрытием Ni–Р толщиной 3 мкм в качестве барьерного слоя для предотвращения диффузии олова в медь.

Для определения толщины покрытий и расчета выхода металлов по току применяли метод гравиметрии (точность измерений составила 10^{-4} г). Необходимую для расчета толщины плотность сплава вычисляли исходя из экспериментально определенных долей олова и серебра. Скорость осаждения рассчитывали как отношение толщины покрытий ко времени их осаждения (мкм/ч). Суммарный выход металлов по току определяли расчетным путем исходя из доли металлов в сплаве и значений электрохимических эквивалентов олова и серебра.

Морфологию поверхности сплава исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 (Германия), элементный анализ состава покрытий проводили методом рентгеновского дисперсионного микроанализа с использованием приставки Rontec к микроскопу LEO-1420. Термическое поведение сплава Sn–Ag изучали с применением синхронного термического анализа (термоанализатор NETZSCH STA 449C, Германия) при скорости нагрева 10 К/мин в атмосфере азота.

Для определения способности покрытий к пайке применяли метод растекания капли припоя [10]. Для этого на поверхность подложки с покрытием из сплава Sn–Ag наносили взвешенный отрезок проволоки сплава ПОС-61 (состав сплава, мас. %: олово – 61, свинец – 37, медь – 2; $T_{пл} = 192$ °С; диаметр проволоки – 1 мм; длина – 2 мм). Подложку с припоем нагревали и выдерживали при 260 °С в течение 1 мин. При плавлении припой растекался по поверхности образца. Образовавшееся при плавлении припоя пятно после остывания образца вырезали и делали его копию из бумаги. Бумажную копию взвешивали на аналитических весах с точностью до 10^{-4} г. Растекание капли припоя (смачиваемость) сопоставляли по массе вырезанных образцов бумаги (г) в расчете на 0,01 г припоя ПОС-61, нанесенного на исследуемый образец. Образцами для определения смачиваемости служили полученный сплав Sn–Ag, медная фольга, фольга с покрытием Ni–Р, а также фольга с покрытием Ni–Р и гальваническим оловом. Опыты по растеканию расплава припоя на образцах многократно воспроизводились.

Перед тестированием все образцы выдерживали в 5 % растворе соляной кислоты в течение 1 мин для удаления пленки оксидов.

Результаты эксперимента

Из всех изученных электролитов № 1–5 при плотности тока в пределах $0,2\text{--}0,9\text{ А/дм}^2$ осаждаются равномерные серые покрытия Sn–Ag с хорошей адгезией, не отслаивающиеся при испытании скотч-тестом.

Результаты элементного анализа образцов, полученных из электролитов № 1–5 при разной плотности тока, приведены на рис. 1, *а* и *б*. При осаждении из всех растворов доля олова в сплаве нелинейно увеличивается в диапазоне от $0,5$ до $0,6\text{ А/дм}^2$. При дальнейшем увеличении плотности тока доля олова в покрытиях, получаемых из электролитов № 1–3, медленно уменьшается, а в случае электролитов № 4, 5 перестает изменяться. Максимальное содержание олова при осаждении из электролитов № 1–3 достигает $93,5\text{--}95,8\text{ мас. \%}$, а при осаждении из электролитов № 4, 5 оно немного ниже и составляет $91,9\text{--}93,3\text{ мас. \%}$. Наиболее высокое содержание олова характерно для раствора № 2 с добавкой 1,4-бутиндиола. Введение в раствор цитрат-ионов (раствор № 4) подавляет процесс восстановления олова(II), что особенно заметно при низкой плотности тока $0,2\text{--}0,4\text{ А/дм}^2$, когда обеспечивается минимальное содержание олова в сплаве ($73\text{--}77\text{ мас. \%}$). Введение в цитратный раствор 1,4-бутиндиола (раствор № 5) заметно повышает долю олова в сплаве, осаждаемом при низкой плотности тока, но мало влияет на содержание этого металла в области более высокой плотности тока.

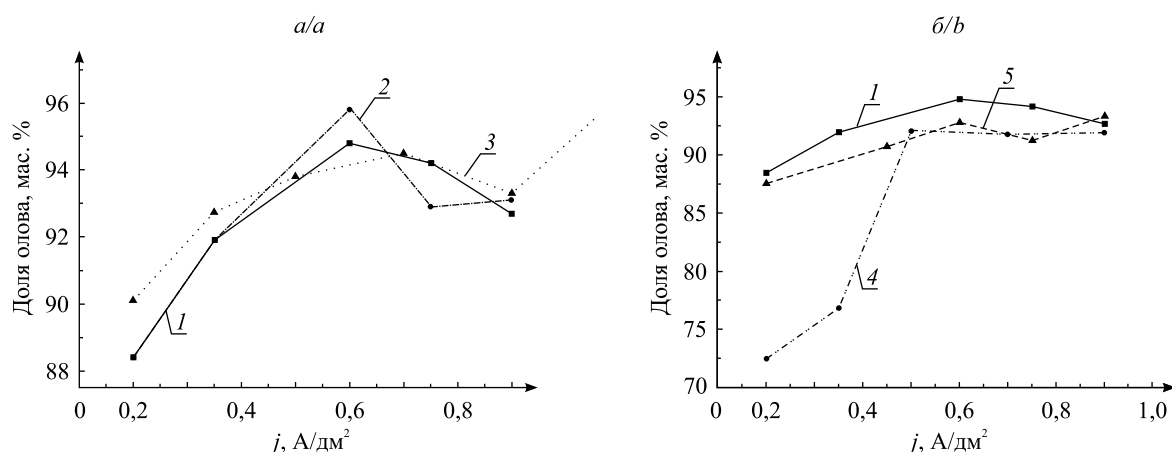


Рис. 1. Содержание олова в зависимости от плотности тока в покрытиях Sn–Ag, полученных при осаждении в течение 10 мин: кривые 1, 2, 3 – электролиты № 1, 2, 3 (*а*); кривые 1, 4, 5 – электролиты № 1, 4, 5 (*б*)

Fig. 1. The dependence of tin content on the current density in Sn–Ag coatings obtained by deposition for 10 min: curves 1, 2, 3 – electrolytes No. 1, 2, 3 (*a*); curves 1, 4, 5 – electrolytes No. 1, 4, 5 (*b*)

На рис. 2 отражены различия в скорости осаждения покрытий Sn–Ag из электролитов № 1–5 и влияние плотности тока на нее. Скорость осаждения покрытий увеличивается с $2,7$ до $13,2\text{ мкм/ч}$ в случае немодифицированного раствора № 1 с ростом плотности тока с $0,2$ до $0,9\text{ А/дм}^2$. При $j > 0,9\text{ А/дм}^2$ наблюдается образование дендритов, ухудшается адгезия покрытий. Введение в электролит 1,4-бутиндиола (растворы № 2, 3) вызывает уменьшение скорости роста покрытий в $1,5\text{--}2,5$ раза, наблюдаемое лишь при малой плотности тока ниже $0,5\text{ А/дм}^2$, и не влияет на скорость при более высокой j , но подавляет образование дендритов.

Введение в электролит цитрат-ионов (раствор № 4) или цитрат-ионов одновременно с 1,4-бутиндиолом (раствор № 5) приводит к росту скорости осаждения покрытий в $1,8$ или $1,3$ раза при малой $j \sim 0,2\text{ А/дм}^2$ и незначительно влияет на скорость при средней $j = 0,4\text{--}0,7\text{ А/дм}^2$. При более высокой плотности тока (вплоть до $0,9\text{ А/дм}^2$) ярче проявляются ускорение осаждения покрытий при введении в электролит цитрат-ионов (раствор № 4) и замедление осаждения при добавлении 1,4-бутиндиола (раствор № 5), несмотря на присутствие цитрат-ионов.

Отметим, что все испытанные электролиты № 1–5 можно эксплуатировать при максимальной плотности тока $0,9\text{ А/дм}^2$, при этом наибольшую скорость осаждения $15,6\text{ мкм/ч}$ обеспечивает цитратный раствор № 4 с pH 2. При средней плотности тока $0,6\text{ А/дм}^2$ скорость роста покрытий из разных электролитов различается несущественно и составляет $\sim 9,6\text{ мкм/ч}$.

Установлено, что добавка 1,4-бутиндиола увеличивает стабильность исходного раствора от трех-четырех недель до двух месяцев, позволяя в течение этого срока получать равномерные покрытия с хорошей адгезией к подложке и неизменной скоростью осаждения. Введение в раствор цитрат-ионов приводит к повышению его pH с $0,5$ до $2,0$ и не меняет стабильности исходного электролита. Через три

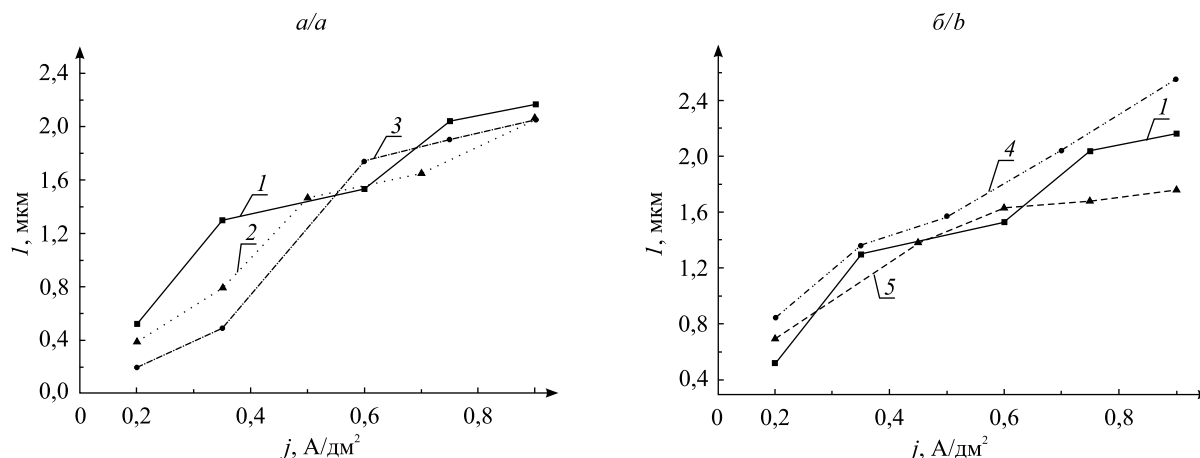


Рис. 2. Зависимость толщины покрытий Sn–Ag, осажденных в течение 10 мин, от плотности тока: кривые 1, 2, 3 – электролиты № 1, 2, 3 (а); кривые 1, 4, 5 – электролиты № 1, 4, 5 (б)

Fig. 2. The thickness dependence of Sn–Ag coatings deposited for 10 min on the current density: curves 1, 2, 3 – electrolytes No. 1, 2, 3 (a); curves 1, 4, 5 – electrolytes No. 1, 4, 5 (b)

недели после приготовления электролит мутнеет, что обусловлено образованием оксигидросоединений – продуктов гидролиза олова(II) и олова(IV).

Суммарный выход металлов по току в случае всех испытанных электролитов осаждения покрытий Sn–Ag не достигает 100 % при любой плотности тока (рис. 3). Данный факт обусловлен протеканием восстановления водорода наряду с катодным выделением металлов из электролитов с низким рН в диапазоне 0,5–2,0 (см. табл. 1).

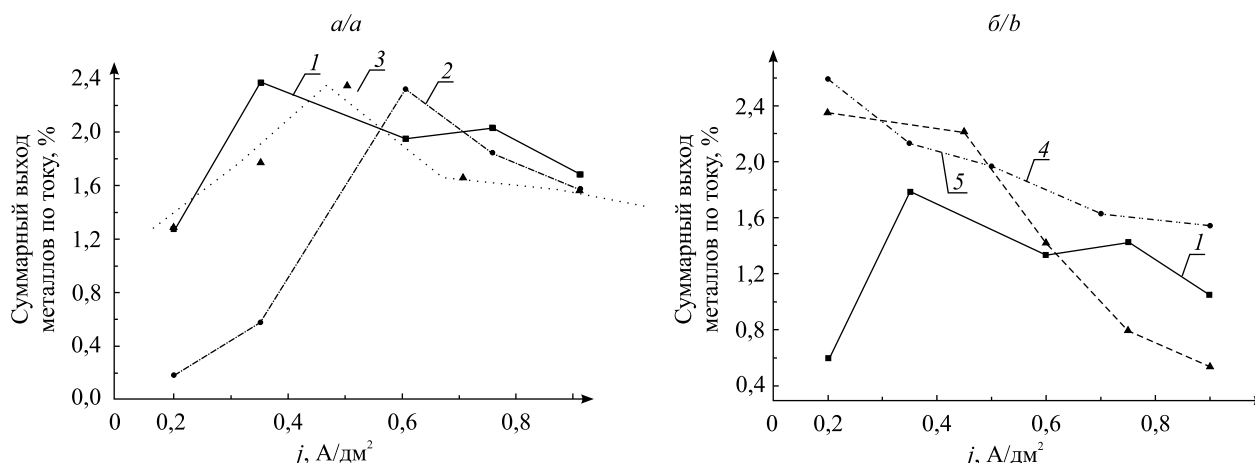


Рис. 3. Зависимость суммарного выхода металла по току от плотности тока при осаждении покрытий Sn–Ag: кривые 1, 2, 3 – электролиты № 1, 2, 3 (а); кривые 1, 4, 5 – электролиты № 1, 4, 5 (б)

Fig. 3. The dependence of total current yield of metals on current density during the deposition of Sn–Ag coatings: curves 1, 2, 3 – electrolytes No. 1, 2, 3 (a); curves 1, 4, 5 – electrolytes No. 1, 4, 5 (b)

Выход металлов по току меняется с увеличением плотности тока и проходит через максимум, равный 80 %, в диапазоне j от 0,4 до 0,6 А/дм² в случае растворов № 1–3 с рН 0,5 (см. рис. 3, а). Для цитратных растворов № 4, 5 с рН 2,0 ВТ снижается с 95–99 % при $j = 0,2$ А/дм² до 55–78 % при $j = 0,9$ А/дм² (см. рис. 3, б). Для растворов № 1–3 ВТ минимален при плотности тока 0,2 А/дм² и составляет 54; 53 и 58 % соответственно. При средней плотности тока 0,6 А/дм² выходы по току для растворов № 1–3, 5 достигают 70–75 % и на 10 % выше в случае раствора № 4.

На рис. 4 приведены микрофотографии поверхности сплавов, полученных из пяти рассмотренных в работе растворов при плотности тока 0,2 и 0,9 А/дм².

Все покрытия состоят из пластинчатых кристаллов неправильной формы размером от нескольких микрон до ~20 мкм, а также очень мелких округлых частиц размером менее 0,5 мкм, расположенных в основном между пластинчатыми кристаллами. Поскольку олово в покрытиях доминирует, а основную массу вещества составляют именно пластинки, следует предположить, что они состоят из олова, а мелкие частицы, масса которых гораздо меньше, являются серебром.

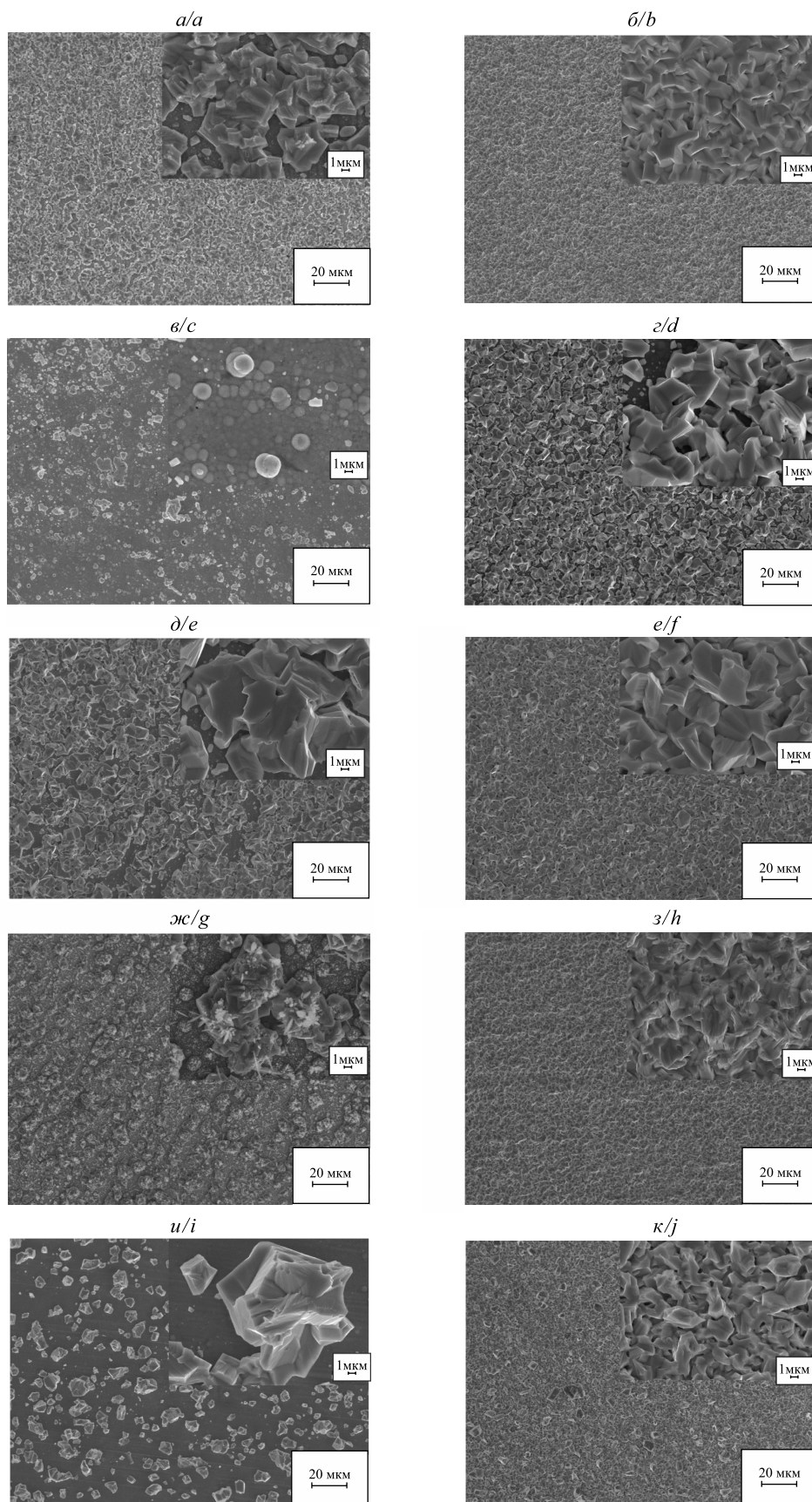


Рис. 4. Данные сканирующей электронной микроскопии фотографии поверхности покрытий Sn–Ag, полученных из растворов: № 1 (а, б); № 2 (в, г); № 3 (д, е); № 4 (ж, з); № 5 (и, κ) при $j = 0,2 \text{ A/dm}^2$ (а, в, д, ж, и) и $j = 0,9 \text{ A/dm}^2$ (б, г, е, з, κ)

Fig. 4. Scanning electron microscopy photos of the surface of Sn–Ag coatings deposited from solutions: No. 1 (a, b); No. 2 (c, d); No. 3 (e, f); No. 4 (g, h); No. 5 (i, j) at $j = 0.2 \text{ A/dm}^2$ (a, c, e, g, i) and at $j = 0.9 \text{ A/dm}^2$ (b, d, f, h, j)

Наиболее ярко различия в микроструктуре покрытий из разных электролитов проявляются при малой плотности тока – $0,2 \text{ А/дм}^2$. Введение 1,4-бутиндиола (раствор № 2) подавляет рост пластин, при этом резко уменьшаются средние размеры и число крупных кристаллов (рис. 4, а и в). С увеличением концентрации 1,4-бутиндиола (раствор № 3) замедляется рост покрытий (см. рис. 2, а), они становятся неплотными и рыхлыми (рис. 4, д).

При введении цитрат-ионов (раствор № 4) возрастает число и уменьшаются размеры частиц серебра. Пластинки олова становятся при этом более мелкими (рис. 4, ж). Это согласуется с резким уменьшением доли олова в сплаве (см. рис. 1, б).

В случае одновременного введения 1,4-бутиндиола и цитрат-ионов (рис. 4, и, раствор № 5) подавляются образование и рост частиц серебра, при этом размеры пластинок олова увеличиваются. Покрытия становятся неоднородными, невыровненными, неплотными. Увеличенные размеры пластинок олова объясняются повышенным содержанием этого металла в покрытиях, осажденных из электролита № 5 при $j = 0,2 \text{ А/дм}^2$.

При повышенной плотности тока формируются более мелкозернистые покрытия, что отчетливо прослеживается при сравнении фотографий левого и правого столбцов на рис. 4. Различия в структуре покрытий, осажденных из разных электролитов, сглаживаются. Все полученные покрытия состоят из плотно сросшихся агрегатов неправильной формы, между ними имеются поры размером $0,1\text{--}0,5 \text{ мкм}$, наличие которых обусловлено выделением водорода в процессе электролиза одновременно с восстановлением олова(II) и серебра(I). Стоит отметить, что в серии покрытий, осажденных при плотности тока $0,9 \text{ А/дм}^2$, наибольшие размеры пластинчатых кристаллов олова характерны для сплава, получаемого из раствора № 2 с максимальным содержанием олова (рис. 4, з). Прослеживается тенденция: чем больше олова, тем крупнее пластины.

Данные термического анализа сплава Sn–Ag с максимальным содержанием олова 95,8 мас. %, полученного из раствора № 2 при плотности тока $0,6 \text{ А/дм}^2$, наиболее близкого по составу к эвтектике (96,2 мас. % Sn), приведены на рис. 5, содержащем кривые термогравиметрического анализа (ТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ). Эндотермический пик на ДСК-кривой свидетельствует о начале плавления сплава при температуре $220,3^\circ\text{C}$. Максимум эндотермического пика приходится на $223,5^\circ\text{C}$, что близко к $T_{\text{пл}}$ эвтектики (221°C). Термический анализ покрытий Sn–Ag с меньшим содержанием олова в пределах 73–91 мас. % (например,

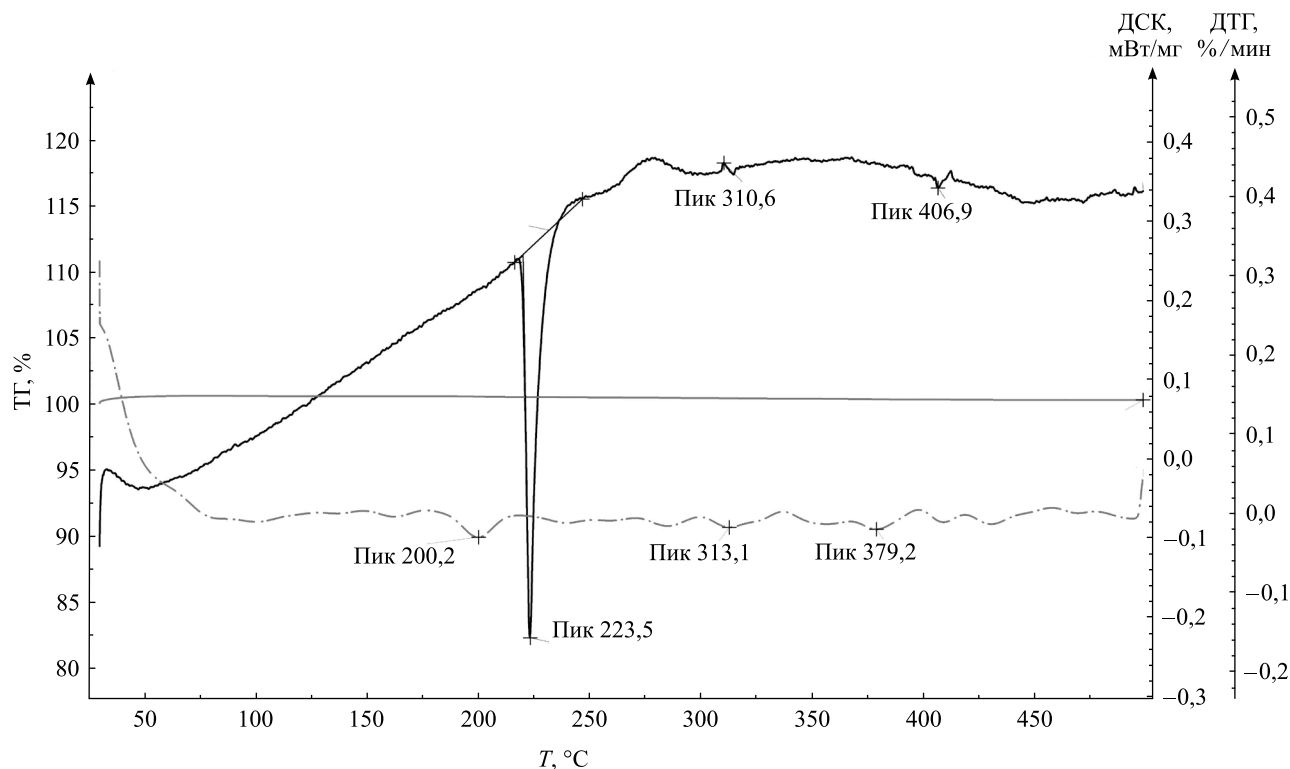


Рис. 5. Данные термического анализа сплава Sn–Ag, осажденного из раствора № 2 при плотности тока $0,6 \text{ А/дм}^2$, содержащего 95,8 мас. % олова

Fig. 5. Thermal analysis data on Sn–Ag alloy deposited from solution No. 2 at a current density of 0.6 А/дм^2 , containing 95.8 wt. % of tin

осажденных из электролита № 4 при разных плотностях тока) показывает, что во всех случаях имеется эндотермический пик, соответствующий температуре плавления эвтектики. Различаются лишь высота и площадь пика, которые тем больше, чем выше содержание олова.

Результаты сопоставления способности к пайке полученных покрытий по растеканию капли расплава припоя ПОС-61 приведены в табл. 2. В целях сравнения эксперимент проводили, испытывая подложки из медной фольги, этой фольги с покрытием Ni–P, а также этой фольги с гальваническим покрытием из олова толщиной 3,2 мкм, нанесенным поверх слоя Ni–P.

Таблица 2

Сопоставление способности к пайке образцов медной фольги, медной фольги с покрытиями Ni–P, гальванического олова и сплава Sn–Ag с различным содержанием олова

Table 2

Comparison of the ability to solder of the samples of copper foil, copper foil with Ni–P coatings, galvanic tin, Sn–Ag alloy with different tin content

Покрывание, № раствора	Плотность тока, А/см ²	Доля олова в сплаве, мас. %	Растекание капли припоя (по массе бумажной копии ± 0,0005 г)
Sn–Ag, № 1	0,0090	92,7	0,0017
Sn–Ag, № 2	0,002	88,4	0,0007
Sn–Ag, № 2	0,004	91,9	0,0013
Sn–Ag, № 3	0,005	93,8	0,0017
Sn–Ag, № 3	0,007	94,5	0,0020
Sn–Ag, № 4	0,002	72,5	0,0012
Sn–Ag, № 4	0,004	76,8	0,0012
Sn–Ag, № 5	0,005	90,7	0,0006
Sn–Ag, № 5	0,008	91,3	0,0008
Sn–Ag, № 5	0,009	93,3	0,0009
Медная фольга	–	–	0,0011
Ni–P	–	–	0,0001
Гальваническое олово	–	100,0	0,0016

Наихудшее растекание капли припоя наблюдается в случае покрытия Ni–P. Медная фольга смачивается припоем ПОС-61 значительно лучше. Хорошее растекание припоя наблюдается в случае оловянного покрытия: усредненная масса бумажных отпечатков составляет 0,0016 г. Покрытия Sn–Ag с содержанием олова 92,7–94,5 мас. %, осажденные из растворов № 1, 3, обеспечивают еще лучшее растекание: приведенные массы бумажных отпечатков составляют 0,0017–0,0020 г. Максимальная смачиваемость характерна для образца с содержанием олова 94,5 мас. %, наиболее близкого по составу к эвтектике.

Образцы, полученные из растворов с цитрат-ионами (№ 4, 5), вне зависимости от содержания олова в сплаве характеризуются наихудшей смачиваемостью припоем. Возможно, данный факт обусловлен тем, что поверхность образцов частично загрязнена гидросоединениями олова, образующимися в результате частичного гидролиза, не полностью подавленного при pH 2.

Заключение

Предложены электролит и условия электрохимического осаждения легкоплавкого сплава Sn–Ag, близкого по составу к эвтектике, отличающиеся от известного сильноокислого сульфатно-тиомочевинного раствора, содержащего сульфат олова(II) и нитрат серебра, наличием добавок гидрохинона, 1,4-бутиндиола и цитрат-ионов. Показано, что долю олова в сплаве можно варьировать в пределах от 73 до 96 мас. %, увеличивая плотность тока в диапазоне от 0,002 до 0,009 А/см² и вводя добавки либо цитрат-ионов (низкое содержание олова), либо 1,4-бутиндиола (наиболее высокое содержание олова).

При средней плотности тока 0,006 А/см² скорость роста покрытий из всех испытанных электролитов различается незначительно и составляет ~9,6 мкм/ч. Скорость возрастает с увеличением плотности тока и при введении цитрат-ионов до 15,6 мкм/ч, однако при этом возможно образование дендритов, а электролит не особенно стабилен. Введение 1,4-бутиндиола замедляет осаждение сплава и стабилизирует электролит.

Суммарный выход металлов по току в исследованных растворах равен 55–99 %, он растет с уменьшением плотности тока и введением в раствор цитрат-ионов. При средней (оптимальной) плотности тока $\sim 0,6$ А/дм² выход по току различается для разных электролитов незначительно и составляет около 70–80 %.

По данным сканирующей электронной микроскопии, исследованные покрытия состоят из крупных пластинчатых кристаллов олова размером 3–20 мкм и мелких зерен серебра размером менее 0,5 мкм. При малой плотности тока введение 1,4-бутиндиола и цитрат-ионов вызывает уменьшение размеров частиц. Размеры пластинчатых кристаллов олова растут с увеличением содержания этого металла в сплаве. При повышенной плотности тока формируются более мелкозернистые покрытия, а различия в микроструктуре покрытий, осажденных из разных электролитов, сглаживаются.

В соответствии с данными термического анализа максимум эндотермического пика на ДСК-кривых сплавов Sn–Ag с содержанием олова 73 мас. % и выше приходится на 223,5 °С, что близко к $T_{пл}$ эвтектики. Площадь пика растет с увеличением доли олова в сплаве.

Покрытия Sn–Ag, содержащие более 93 мас. % олова, что близко к составу эвтектики, характеризуются повышенным даже по сравнению с оловом растеканием расплава припоя, что делает их перспективными для пайки.

Библиографические ссылки

1. Lee L. M., Mohamad A. A. Interfacial Reaction of Sn–Ag–Cu Lead-Free Solder Alloy on Cu: A Review // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013. Vol. 2013. Article ID: 123697. DOI: 10.1155/2013/123697.
2. Григорьев В. Бессвинцовая технология – требование времени или прихоть законодателей от экологии? [Электронный ресурс] // *Электрон. компоненты*. 2001. № 6. URL: echemistry.ru/assets/files/stati/bessvincovaya_tehnologiya.pdf (дата обращения: 03.12.2017).
3. Zhao Q., Chen Z., Hu A., et al. Formation of SnAg solder bump by multilayer electroplating // *Microelectron. Eng.* 2013. Vol. 106. P. 33–37. DOI: 10.1016/j.mee.2013.a.055.
4. Справочник химика : в 7 т. / под ред. Б. П. Никольского, В. А. Рабиновича. М. ; Л. : Химия, 1965. Т. 3 : Химическое равновесие и кинетика свойства растворов. Электродные процессы.
5. Вячеславов П. М. Электролитическое осаждение сплавов. 5-е изд., перераб. и доп. Л. : Машиностроение, 1985. Вып. 5.
6. Неорганическая химия : в 3 т. / под ред. Ю. Д. Третьякова. М. : Академия, 2004. Т. 2 : Химия непереходных элементов.
7. Wei L. X., Haseeb A. S. M. A., Yingxin G. Effects of thiourea and gelatin on the electrodeposition of Sn–Ag solder alloy // 4th Asia Symposium on Quality Electronic Design (Penang, Malaysia, 10–11 July, 2012). P. 291–296. DOI: 10.1109/ACQED.2012.6320518.
8. Djokić S. Synthesis and antimicrobial activity of silver citrate complexes // *Bioinorg. Chem. Appl.* 2008. Vol. 2008. Article ID: 436458. DOI: 10.1155/2008/436458.
9. Sherlock J. C., Britton S. C. Complex Formation and Corrosion Rate for Tin in Fruit Acids // *Br. Corros. J.* 1972. Vol. 7, issue 4. P. 180–183. DOI: 10.1179/000705972798322946.
10. Ланин В. Л., Достанко А. П., Хмыль А. А. Технология радиоэлектронных средств. Минск : БГУИР, 2013.

References

1. Lee L. M., Mohamad A. A. Interfacial Reaction of Sn–Ag–Cu Lead-Free Solder Alloy on Cu: A Review. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013. Vol. 2013. Article ID: 123697. DOI: 10.1155/2013/123697.
2. Grigoriev V. [Lead-free technology – the requirement of time or the whim of legislation from the environment]. *Electron. Compon.* 2001. No. 6. URL: echemistry.ru/assets/files/stati/bessvincovaya_tehnologiya.pdf (date of access: 03.12.2017) (in Russ.).
3. Zhao Q., Chen Z., Hu A., et al. Formation of SnAg solder bump by multilayer electroplating. *Microelectron. Eng.* 2013. Vol. 106. P. 33–37. DOI: 10.1016/j.mee.2013.a.055.
4. Nikolskii B. P., Rabinovich V. A. (eds). Chemical handbook : in 7 vol. Moscow ; Leningrad : Chemistry, 1965. Vol. 3 : Chemical equilibrium and kinetics, properties of solutions. Electrode processes (in Russ.).
5. Vyacheslavov P. M. [Electrolytic deposition of alloys]. Leningrad : Mechanical engineering, 1985. Issue 5 (in Russ.).
6. Tretyakov Y. D. (ed.). Inorganic chemistry : in 3 vol. Moscow : Academy, 2004. Vol. 2 : Khimiya neperekhodnykh elementov (in Russ.).
7. Wei L. X., Haseeb A. S. M. A., Yingxin G. Effects of thiourea and gelatin on the electrodeposition of Sn–Ag solder alloy. 4th Asia Symposium on Quality Electronic Design (Penang, Malaysia, 10–11 July, 2012). P. 291–296. DOI: 10.1109/ACQED.2012.6320518.
8. Djokić S. Synthesis and antimicrobial activity of silver citrate complexes. *Bioinorg. Chem. Appl.* 2008. Vol. 2008. Article ID: 436458. DOI: 10.1155/2008/436458.
9. Sherlock J. C., Britton S. C. Complex Formation and Corrosion Rate for Tin in Fruit Acids. *Br. Corros. J.* 1972. Vol. 7, issue 4. P. 180–183. DOI: 10.1179/000705972798322946.
10. Lanin V. L., Dostanko A. P., Khmyl' A. A. [Technology of radio electronic devices]. Minsk : Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2013 (in Russ.).