

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВА
МЕДЬ – ОЛОВО ИЗ ГЛИКОЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВТ. Н. ВОРОБЬЕВА^{1), 2)}, М. Г. ГАЛУЗА²⁾, О. Н. ВРУБЛЕВСКАЯ^{1), 2)},
О. В. ПОНЯТОВСКИЙ²⁾, Е. А. ВЕРЕТЕННИКОВА²⁾¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь²⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Разработаны стабильные этиленгликолевые и пропиленгликолевые электролиты, содержащие $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и трилон Б. Это обеспечивает электроосаждение сплава Cu–Sn с содержанием олова, варьируемым в пределах 34–52 и 51–91 ат. % для этиленгликолевых и пропиленгликолевых электролитов соответственно. Найдено, что в состав покрытий входят фазы интерметаллических соединений Cu_6Sn_5 и $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$, а также металлического олова при его наиболее высоком содержании в сплаве. Определено, что содержание олова можно задавать в указанных пределах простым путем изменения плотности тока и концентрации соединений олова и меди в гликолях. Установлены влияние состава электролита, условий осаждения, природы подложки на скорость осаждения покрытий (в пределах $0,9\text{--}2,9 \text{ мкм} \cdot \text{ч}^{-1}$); суммарный выход металлов по току (40–95 %); соотношение металлов в сплаве (от 34 до 91 ат. % Sn); его фазовый состав и микроструктуру. Найдены условия осаждения сплава Cu–Sn состава, близкого к эвтектическому.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение; сплав; медь; олово; эвтектика; гликолевый электролит; элементный и фазовый состав; микроструктура.

Образец цитирования:

Воробьева ТН, Галуза МГ, Врублевская ОН, Понятовский ОВ, Веретенникова ЕА. Электрохимическое осаждение сплава медь–олово из гликолевых электролитов. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2019;2:69–78.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-69-78>

For citation:

Vorobyova TN, Haluza MG, Vrublevskaya ON, Paniatouski AV, Veretennikova EA. Electrodeposition of copper–tin alloys from glycol electrolytes. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2019;2:69–78. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-69-78>

Авторы:

Татьяна Николаевна Воробьева – доктор химических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок¹⁾, профессор кафедры неорганической химии химического факультета²⁾.

Мария Геннадьевна Галуза – аспирант кафедры неорганической химии химического факультета. Научный руководитель – Т. Н. Воробьева.

Ольга Николаевна Врублевская – кандидат химических наук, доцент; ученый секретарь¹⁾, доцент кафедры неорганической химии химического факультета²⁾.

Олег Витальевич Понятовский – студент химического факультета.

Елена Александровна Веретенникова – студентка химического факультета.

Authors:

Tatsiana N. Vorobyova, doctor of science (chemistry), full professor; leading researcher at the laboratory of thin films chemistry^a, professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry^b.

vorobyovath@gmail.com

Maryia G. Haluza, postgraduate student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.
mashandra.by@mail.ru

Olga N. Vrublevskaya, PhD (chemistry), docent; academic secretary^a, associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry^b.

fhpprogram@gmail.com

Aleh V. Paniatouski, student at the faculty of chemistry.

oleg.ponyatovskiy.96@mail.ru

Elena A. Veretennikova, student at the faculty of chemistry.

ELECTRODEPOSITION OF COPPER – TIN ALLOYS FROM GLYCOL ELECTROLYTES

*T. N. VOROBYOVA^{a, b}, M. G. HALUZA^b, O. N. VRUBLEVSKAYA^{a, b},
A. V. PANIATOUSKI^b, E. A. VERETENNIKOVA^b*

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

^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: M. G. Haluza (mashandra.by@mail.ru)

Stable ethylene glycol (EG) and propylene glycol (PG) electrolytes containing $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and Trilon B have been developed, which provide electrodeposition of Cu–Sn alloy with tin content varying from 34 to 52 at. % in case of EG and from 51 to 91 at. % in case of PG electrolytes. It is found that the coatings contain phases of Cu_6Sn_5 and $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ intermetallic compounds, and metallic tin is also present in case of its highest content in the alloy. It is revealed that tin content can be simply varied by the change of current density or concentrations of tin and copper compounds in glycols. The effect of electrolyte composition, deposition conditions, a nature of a substrate on the coatings deposition rate (in the limits of $0.9\text{--}2.9 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$), total metal current efficiency (from 40 to 95 %), the ratio of metals in the alloy (from 34 to 91 at. %), its phase composition and microstructure is determined. The conditions for the deposition of Cu–Sn alloy close to the eutectic composition have been found.

Keywords: electrochemical deposition; alloy; copper; tin; eutectic; glycol electrolyte; elemental and phase composition; microstructure.

Введение

Покрытия сплавом Cu–Sn (оловянистая бронза) нашли широкое применение в разных отраслях промышленности. При содержании олова 20 ат. % и менее покрытия выполняют функции защиты от коррозии медных труб, изделий из стали и чугуна (арматура, металлокорд, краны, вентили), а также обеспечивают повышение антифрикционных свойств подшипников, двигателей, насосов и других изделий, подвергающихся трению в процессе эксплуатации. У покрытий с содержанием олова 40 ат. % и более выраженный декоративный вид и повышенная коррозионная устойчивость; они используются как защитно-декоративные в производстве различных приборов, фурнитуры и украшений. Особый интерес представляют покрытия с содержанием олова 97 ат. % и более благодаря их способности к пайке. Они хорошо смачиваются припоями, не склонны к образованию усов и нитей, характерных для индивидуального олова, а при достаточной толщине сами способны выполнять функцию припоя в процессах сборки самых различных изделий. В качестве примеров такого использования можно привести соединение в единую герметичную систему медных труб, транспортирующих газ, воду, продукты нефтепереработки, охлаждающие жидкости, или же сборку печатных плат и других изделий электронной техники [1–8].

Покрытия из сплавов чаще всего получают металлургическими методами (плавкой), реже – вакуумным или плазменным напылением, а также химическим и электрохимическим осаждением из растворов [5]. Более простыми, материал- и энергосберегающими и хорошо воспроизводимыми являются процессы электрохимического осаждения металлов. Однако этим методом сложно получить сплавы с заданным химическим и фазовым составом, плотной мелкозернистой структурой. Стандартные электродные потенциалы для меди и олова различаются весьма существенно: $E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}^0) = 0,52 \text{ В}$, $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = 0,34 \text{ В}$, $E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0) = -0,136 \text{ В}$, $E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^0) = 0,01 \text{ В}$ [1; 2], поэтому для управления соотношением металлов при получении сплавов Cu–Sn требуется соблюдение условия сближения значений электродных потенциалов. Выполнения этого условия достигают варьированием соотношений концентраций исходных солей металлов в растворе, а главное – введением в раствор лигандов, обеспечивающих образование комплексов металлов, характеризующихся различной устойчивостью.

Наиболее надежными электролитами для получения покрытий сплава Cu–Sn до сих пор являются цианидные, однако они токсичны. Также известны сульфатные, пирофосфатные и другие водные электролиты, которые, как правило, нестабильны, качество их покрытий хуже, а скорость роста меньше. Электрохимическое осаждение в водных растворах может сопровождаться побочными реакциями выделения водорода и окислительно-восстановительными превращениями в объеме электролита. Особенно сложно поддерживать электролиты в стабильном состоянии из-за процессов гидролиза, характерных для соединений олова(II) и олова(IV). Предотвратить эти процессы удастся, лишь применяя сильнощелочные или сильнокислые водные растворы. Для придания покрытиям требуемых свойств

в электролиты вводят различные добавки, в результате чего приходится прибегать к многокомпонентным растворам [9–13]. Водные электролиты бронзирования обеспечивают образование сплавов в довольно узком диапазоне соотношения металлов, что означает необходимость подбора состава электролита и условий электроосаждения для получения сплава с заданным элементным и фазовым составом.

Часть проблем, связанных с использованием водных электролитов, решается путем их замены на неводные, в которых растворителями могут быть двух- и трехатомные спирты, ионные жидкости либо смеси ионных жидкостей со спиртами или мочевиной. Так, известны составы растворов для электроосаждения сплава Cu–Sn, в которых растворителем являются смеси холинхлорида с этанолом, мочевиной или этиленгликолем [7; 14; 15]. Более простыми и экономичными представляются гликолевые электролиты (на основе этилен- и пропиленгликоля), однако исследовательские работы по получению сплава Cu–Sn из указанных электролитов не проводились и данных по образованию покрытий на основе оловянистой бронзы из гликолевых электролитов в литературе не встречается.

Цель данного исследования – разработка этиленгликолевых (ЭГ) и пропиленгликолевых (ПГ) электролитов осаждения сплава Cu–Sn с контролируемым в широких пределах содержанием олова, а также определение влияния ряда факторов (состав раствора, плотность тока, природа подложки) на скорость осаждения покрытий, выход металлов по току, состав и микроструктуру сплава.

Материалы и методы

Для электрохимического осаждения сплава Cu–Sn использовали растворы, приведенные в табл. 1. Оба металла вводили в ЭГ- или ПГ-электролиты в составе соединений, в которых олово и медь находятся в высших степенях окисления, что позволило предотвратить окислительно-восстановительные реакции между растворенными веществами. Хлориды металлов были выбраны из-за хорошей растворимости в гликолях, что обеспечило как возможность варьирования концентрации ионов металлов, так и приемлемые для практического использования скорости осаждения покрытий. Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты ($\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, или трилон Б) потребовалась для связывания ионов меди в прочный трилонатный комплекс, что нужно для сближения электродных потенциалов олова и меди и создания термодинамически благоприятных условий совместного восстановления Sn(IV) и Cu(II). Учитывая наличие в электролите небольшого количества воды (менее 2 мас. %), вводимой в гликоль в составе кристаллогидратов солей металлов, растворы для предотвращения гидролиза подкисляли каплями концентрированной соляной кислоты до pH 3 (тест универсальной индикаторной бумагой). Отметим, что из полностью осушенных гликолевых электролитов электроосаждения не происходило. Составы растворов ранее были неизвестны и подобраны путем поисковой работы. Концентрация хлорида меди(II) в случае ПГ-электролитов, по сравнению с ЭГ-растворами, была уменьшена в целях получения покрытий, обогащенных оловом.

Предварительное исследование показало, что при увеличении концентрации соединений металлов в электролите выше указанной в табл. 1 резко ухудшается качество покрытий: они становятся неравномерными по окраске, рыхлыми, ухудшается адгезия к подложке. Те же эффекты наблюдали при повышении температуры электролитов и их перемешивании в процессе электролиза. Борную кислоту вводили в качестве добавки, способствующей ускоренному электроосаждению олова из гликолевых электролитов [16]. При увеличении плотности тока i до $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ и более наблюдали образование дендритов и небольшое газовыделение вследствие восстановления водорода из остаточной воды. Покрытия наилучшего качества осаждались при плотности тока в диапазоне $1\text{--}2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Таблица 1

Составы электролитов для осаждения сплава Cu–Sn

Table 1

Compositions of electrolytes for Cu–Sn alloys deposition

Компонент	Номер электролита					
	1 ЭГ	2 ЭГ	3 ПГ	4 ПГ	5 ПГ	6 ПГ
$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, моль $\cdot \text{дм}^{-3}$	0,05	0,05	0,05	0,05	0,25	0,25
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, моль $\cdot \text{дм}^{-3}$	0,04	0,07	0,04	0,01	0,05	0,05
$\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, моль $\cdot \text{дм}^{-3}$	0,09	0,09	0,09	0,09	0,12	0,12
H_3BO_3 , моль $\cdot \text{дм}^{-3}$	–	–	–	–	0,30	–

Осаждение проводили при 20 °С и длительности процесса 5–60 мин. Для электроосаждения сплава Cu–Sn использовали медные (99,9 % Cu) или платиновые (99,9 % Pt) аноды. Оловянные аноды неприемлемы из-за контактного осаждения на них меди из электролита. Следует отметить, что при длительном использовании электролитов на анодах образуется белесый налет хлорида меди(II), нерастворимый в кислотах, но легко удаляемый механическим путем.

В процессе эксплуатации видимых изменений, таких как выпадение осадка, помутнение или изменение цвета раствора, не наблюдали в течение 4 мес. В этот период не менялись также качество покрытий и скорость их осаждения.

Сплав осаждали на медную фольгу (99,9 % Cu) или фольгу с никелевым покрытием. Никелевые покрытия толщиной 6 мкм осаждали на медную фольгу из электролита состава, г/л: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 170, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 35, H_3BO_3 – 33, Na_2SO_4 – 70 – при pH 4,5, температуре 60 °С, плотности тока 15 мА/см² [17] в течение 20 мин. Составы растворов (см. табл. 1) обеспечивали получение равномерных плотных покрытий без усов и дендритов, обладающих хорошей адгезией к подложке.

Массу осаждаемых покрытий определяли гравиметрически с точностью до $5 \cdot 10^{-4}$ г. Их толщину рассчитывали исходя из массы осажденного сплава с учетом доли обоих металлов в сплаве и их плотности, т. е. в приближении, что в состав покрытий входят индивидуальные металлы.

Суммарный выход металлов по току (ВТ) рассчитывали по формуле

$$\text{ВТ} = \frac{m}{Itg_{\text{сн}}}, \quad (1)$$

где m – масса сплава, кг; I – сила тока, А; t – время проведения электролиза, с; $g_{\text{сн}}$ – электрохимический эквивалент сплава, кг/Кл:

$$g_{\text{сн}} = \frac{g_{\text{Cu}}g_{\text{Sn}}}{g_{\text{Cu}}\omega_{\text{Sn}} + g_{\text{Sn}}\omega_{\text{Cu}}}, \quad (2)$$

здесь $g_{\text{Cu}} = 3,29 \cdot 10^{-7}$ и $g_{\text{Sn}} = 3,06 \cdot 10^{-7}$ – электрохимические эквиваленты меди и олова соответственно, кг/Кл; ω_{Sn} , ω_{Cu} – массовые доли компонентов сплава.

Морфологию поверхности покрытий из сплава изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа LEO-1420 (Германия). Элементный состав покрытий, осажденных на никелевую подложку, определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на том же приборе с приставкой Rontec. Для анализа фазового состава покрытий применяли установку рентгенофазового анализа ДРОН-3 (излучение CuK_α , скорость записи 1 град/мин) (Россия). Для расшифровки рентгенограмм использовали картотеку *JSPDS* файлов Международного центра дифракционных данных.

Результаты и их обсуждение

Скорость роста покрытий и суммарный выход металлов по току. Осаждение сплава Cu–Sn легко фиксируется по изменению цвета катода, который варьируется от розовато-бежевого до серебристого в зависимости от соотношения меди и олова в покрытиях. На катоде заметно небольшое газовыделение в результате восстановления водорода из остаточной воды, которое усиливается с ростом плотности тока. Оно более заметно на никелевой подложке по сравнению с медной. Данный факт обусловлен меньшим перенапряжением восстановления водорода на никеле. Судя по изменению массы образцов в процессе электроосаждения сплава, на начальных стадиях осаждения до толщины покрытий менее 1 мкм скорость их роста на медной подложке больше, чем на никелевой. Различие в скорости зависит от плотности тока и составляет около 15 % при $i = 2 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$, но возрастает до 70 % при $i = 5 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$. Это можно объяснить уменьшением выхода металлов по току с ростом плотности тока (рис. 1 и 2).

Данные рис. 1 свидетельствуют, что при увеличении плотности тока от 1 до 5 мА · см² скорость осаждения покрытий из электролитов с невысокой концентрацией $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, равной 0,05 моль · дм³, возрастает в пределах 0,9–2,5 мкм · ч^{–1}. Значительно в большей мере зависимость скорости роста покрытий от плотности тока заметна в случае электролита с повышенной до 0,25 моль · дм³ концентрацией $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, когда при увеличении i уже от 1 до 2 мА · см² скорость осаждения покрытий растет от 1,2 до 2,9 мкм · ч^{–1}. Важно, что этот электролит обеспечивает в указанном диапазоне плотности тока высокий выход по току (78–95 %).

Варьирование концентрации соли меди(II) в растворе при постоянном содержании Sn(IV) почти не влияет на скорость осаждения покрытий при оптимальной плотности тока. Замена электролита ЭГ на ПГ приводит к уменьшению скорости осаждения покрытий при оптимальной плотности тока на 30–40 %.

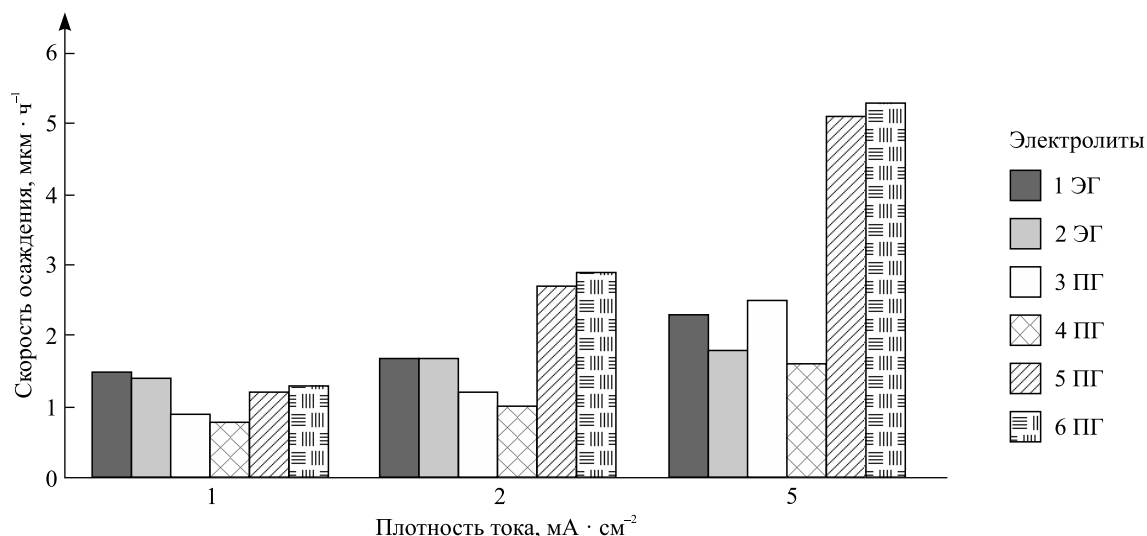


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения покрытий Cu–Sn из ЭГ- и ПГ-электролитов от плотности тока

Fig. 1. Dependence of the rate of Cu–Sn coatings deposition from EG and PG electrolytes on current density

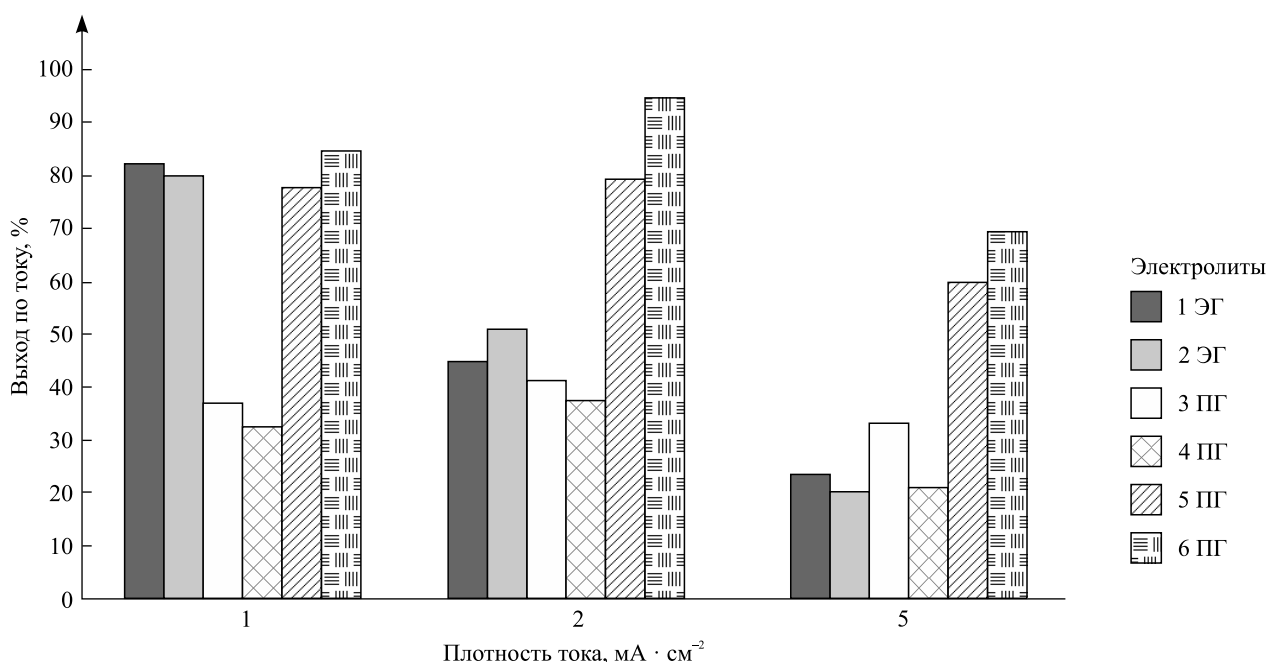


Рис. 2. Зависимость суммарного выхода металлов по току от плотности тока при осаждении покрытий Cu–Sn

Fig. 2. Dependence of summary metal current efficiency on current density at Cu–Sn coatings deposition

Рост содержания соли олова позволяет увеличить скорость осаждения покрытий даже при $i = 2 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ вплоть до $2,9 \text{ мкм} \cdot \text{ч}^{-1}$. Добавка борной кислоты практически не влияет на скорость осаждения сплава и выход по току. Суммарный выход металлов по току в случае электролитов с невысокой концентрацией $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, равной $0,05 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, уменьшается в пределах 40–80 % с ростом плотности тока и заменой электролита ЭГ на ПГ. Повышение содержания соли олова в ПГ-электролите от $0,05$ до $0,25 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ вызывает существенное увеличение выхода металлов по току до 85–95 % (см. рис. 2).

Элементный и фазовый состав покрытий. Из данных табл. 2 следует, что содержание олова в покрытиях, независимо от состава электролита, растет с увеличением плотности тока. Из ЭГ-электролитов (1 ЭГ и 2 ЭГ) удалось при $i = 2 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ получать покрытия Cu–Sn, содержащие от 35 до 49 ат. % олова. Доля олова в покрытиях, полученных из ПГ-электролитов (3 ПГ и 4 ПГ) при аналогичных условиях,

в полтора-два раза выше и достигает 85 %, что близко к составу эвтектики. Возможно, это обусловлено диффузионными затруднениями при восстановлении меди(II) в более вязком ПГ-электролите.

Повышение концентрации хлорида меди(II) в электролите от 0,04 до 0,07 моль · дм⁻³ вызывает небольшое (около 10 %) увеличение доли меди в получаемых образцах. Возрастание концентрации соли олова в электролите до 0,25 моль · дм⁻³ обеспечивает получение более равномерных покрытий со стабильно высоким содержанием олова в пределах 85–95 ат. %, а также увеличение выхода сплава по току до ~95 %.

Введение перемешивания электролита в процессе осаждения покрытий не только ухудшает их равномерность, но и приводит к уменьшению скорости их роста, содержания олова в сплаве и выхода металлов по току.

Таблица 2

Элементный состав покрытий Cu–Sn, осажденных на никелевой подложке, в зависимости от состава электролита и плотности тока

Table 2

Elemental composition of Cu–Sn coatings deposited on nickel substrate, depending on the electrolyte composition and current density

Номер электролита	Плотность тока, мА · см ⁻²	Элементный состав, ат. % ± 3	
		Sn	Cu
1 ЭГ	1	45	55
	2	49	51
	5	52	48
2 ЭГ	1	34	66
	2	35	65
	5	42	58
3 ПГ	1	51	49
	2	58	42
	5	60	40
4 ПГ	2	85	15
	5	75	25
5 ПГ	1	85	15
	2	80	20
6 ПГ	1	86	14
	2	88	12
	5	91	9

Согласно результатам рентгенофазового анализа, в состав покрытий входят кристаллические фазы интерметаллических соединений Cu₆Sn₅ и Cu₁₀Sn₃ (рис. 3). У образцов с высоким содержанием олова на рентгенограммах наблюдаются рефлексы кристаллической фазы β-олова. С изменением плотности тока, а также соотношения металлов в сплаве изменяется лишь интенсивность и количество пиков вышеперечисленных фаз.

Микроструктура покрытий. СЭМ-фотографии поверхности тонких покрытий Cu–Sn, осажденных в течение 20 мин на никелевые подложки, приведены на рис. 4, а сведения о размерно-частотных характеристиках зерен и пор в покрытиях представлены в табл. 3. Зерна имеют в основном округлую форму. Зерна более правильной формы формируются при осаждении из ЭГ-электролитов. При осаждении покрытий из ПГ-электролитов наиболее крупные зерна представляют собой агломераты из сросшихся мелких частиц. Учитывая, что толщина покрытий меньше диаметра таких частиц, можно предположить, что крупные частицы разрастаются в плоскости подложки. Плотность упаковки зерен сильно зависит от состава электролита и плотности тока. Как правило, покрытия, осажденные при $i = 5$ мА · см⁻², более рыхлые и пористые, чем полученные при $i = 2$ мА · см⁻². Это заметно по увеличенным значениям размеров пор и их концентрации (см. табл. 3).

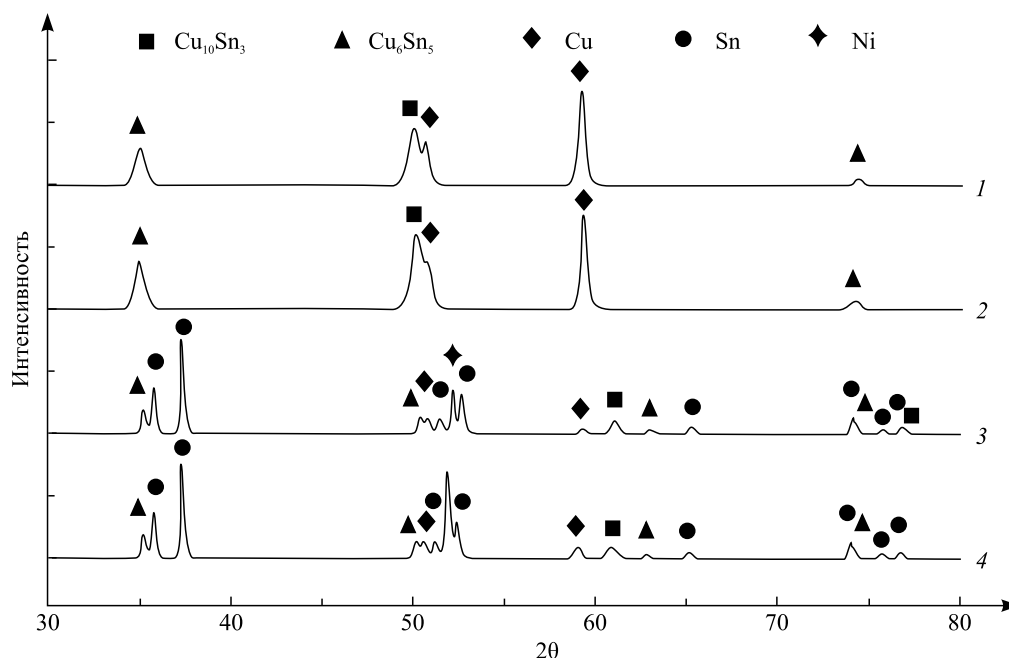


Рис. 3. Рентгенограммы сплавов Cu–Sn:
1 и 2 – электролит 3 ПГ, осаждение 20 мин; 3 и 4 – электролит 5 ПГ, осаждение 60 мин.
Плотность тока, $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$: 1 и 3 – 2; 2 – 5; 4 – 1

Fig. 3. XRD patterns of Cu–Sn alloys:
1 and 2 – PG electrolyte No. 3, deposition for 20 min; 3 and 4 – PG electrolyte No. 5, deposition for 60 min.
Current density, $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$: 1 and 3 – 2; 2 – 5; 4 – 1

Таблица 3

Характеристики структурных элементов в покрытиях Cu–Sn

Table 3

Characteristics of structural elements in Cu–Sn coatings

Номер электролита (рисунок)	Плотность тока, $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	Толщина покрытий, мкм	Размер зерен, мкм	Средний размер зерен, мкм	Количество зерен на 100 мкм^2 поверхности	Размер пор, нм	Количество пор на 100 мкм^2 поверхности
1 ЭГ (4, а)	2	0,6	0,2–1,3	0,40	230	70–200	100
1 ЭГ (4, б)	5	0,8	0,4–1,8	0,70	120	80–400	115
2 ЭГ (4, в)	2	0,6	0,2–0,6	0,30	260	70–300	120
2 ЭГ (4, г)	5	0,7	0,1–0,9	0,25	200	80–160	20
3 ПГ (4, д)	2	0,4	0,08–2,0	0,18	300	50–60	30
3 ПГ (4, е)	5	0,8	0,18–1,5	0,50	180	60–160	200
4 ПГ (4, ж)	2	0,4	0,18–0,8	0,30	210	100–450	20
4 ПГ (4, з)	5	0,5	0,18–1,5	0,25	240	70–1000	250
6 ПГ (4, и)	2	0,9	0,18–2,2	0,55	600	40–60	20
6 ПГ (4, к)	5	1,8	0,25–2,5	0,80	350	50–70	30

Все покрытия мелкозернисты. Величина даже наиболее крупных зерен не превышает 1,5–2,5 мкм, а средние размеры зерен находятся в пределах 0,2–0,8 мкм. Покрытия, осажденные из ПГ-электролитов, состоят из более мелких и более плотноупакованных зерен. Так, при замене ЭГ-электролита на ПГ-электролит и неизменной концентрации соединений металлов в электролите средние размеры зерен и размеры наиболее мелких частиц в покрытиях снижаются вдвое. Одновременно с этим почти в три раза уменьшается концентрация и предельные размеры пор.

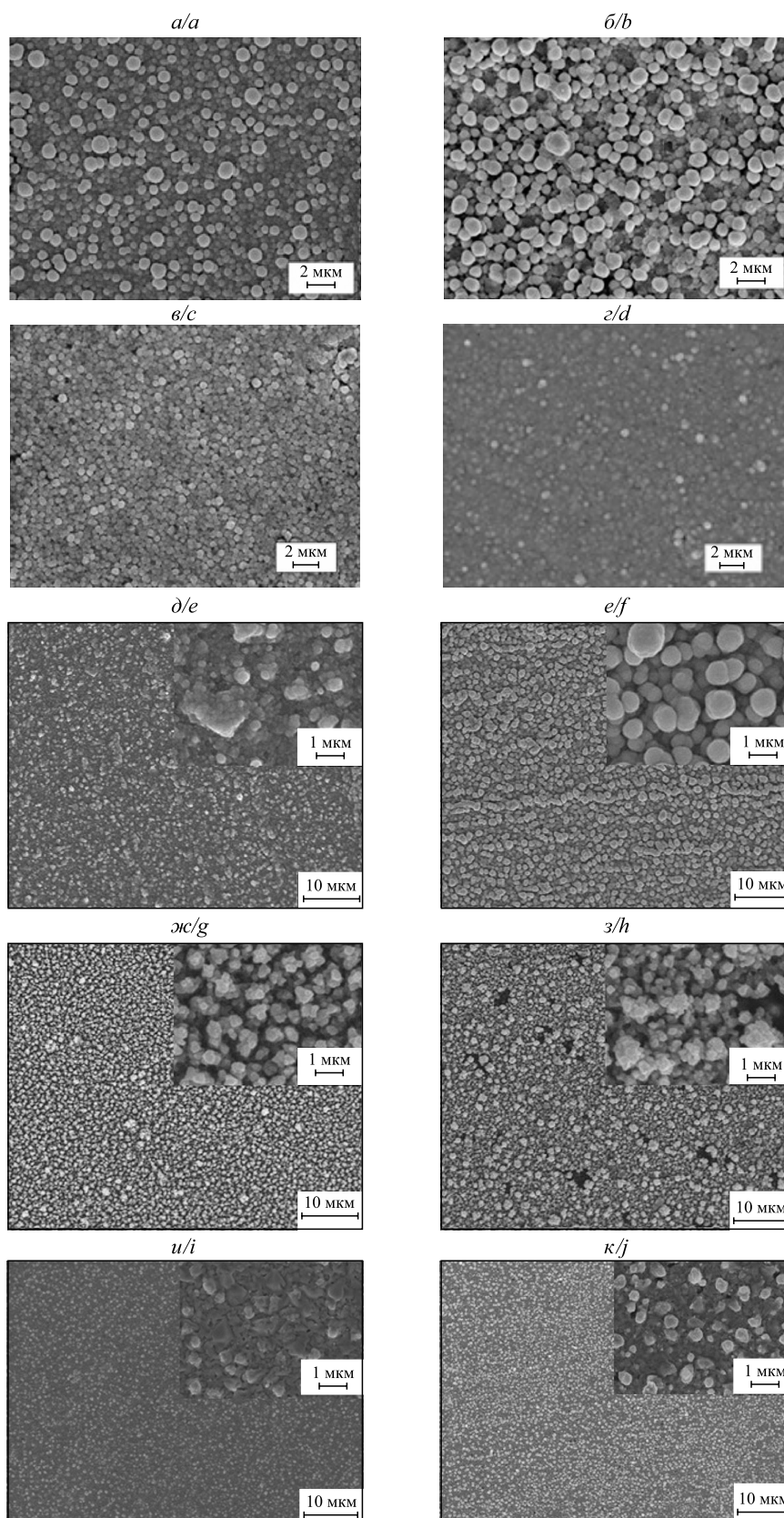


Рис. 4. СЭМ-фотографии поверхности покрытий Cu–Sn.
Плотность тока: *a, в, д, ж, и* – $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; *б, г, е, з, к* – $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.
Электролиты: *a, б* – 1 ЭГ; *в, г* – 2 ЭГ; *д, е* – 3 ПГ; *ж, з* – 4 ПГ; *и, к* – 6 ПГ

Fig. 4. SEM images of Cu–Sn coatings surface.
Current density: *a, c, e, g, i* – $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; *b, d, f, h, j* – $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.
Electrolyte: *a, b* – EG No. 1; *c, d* – EG No. 2; *e, f* – PG No. 3; *g, h* – PG No. 4; *i, j* – PG electrolyte No. 6

Уменьшение соотношения Sn(IV) : Cu(II) в электролите за счет повышения в нем концентрации хлорида меди(II) вызывает снижение доли олова в получаемых покрытиях (см. табл. 2) и обуславливает образование более компактных покрытий с мелкими частицами и пониженной концентрацией пор. Эта закономерность прослеживается при осаждении покрытий как из ЭГ-, так и ПГ-электролитов и особенно ярко проявляется при повышенной плотности тока (см. табл. 3).

Увеличение соотношения Sn(IV) : Cu(II) в электролите за счет повышения концентрации Sn(II) и введения дополнительного количества Na₂ЭДТА для связывания ионов меди (сравниваем электролиты 3 ПГ и 5 ПГ, 6 ПГ) приводит к росту доли олова в покрытиях (см. табл. 2) и размеров зерен (см. табл. 3).

Повышение плотности тока от 2 до 5 мА · см⁻² в случае ЭГ- и ПГ-электролитов с небольшой концентрацией соли меди (1 ЭГ, 3 ПГ и 4 ПГ) вызывает увеличение доли олова в покрытиях и получение более крупнозернистых структур, а также рост числа и размеров пор. Факт формирования более рыхлых покрытий объясняется интенсификацией выделения водорода на катоде.

Заключение

Разработаны стабильные электролиты ЭГ и ПГ на основе CuCl₂ · 2H₂O и SnCl₄ · 5H₂O, обеспечивающие электроосаждение сплава Cu–Sn с содержанием олова, варьруемым в пределах 35–52 ат. % (ЭГ-электролит) и 51–91 ат. % (ПГ-электролит), путем изменения плотности тока и концентрации соединений олова и меди в гликолях.

Показано, что скорость роста покрытий из сплава Cu–Sn составляет 0,9–2,9 мкм · ч⁻¹ и возрастает в указанных пределах при замене пропиленгликоля на этиленгликоль, увеличении плотности тока и концентрации хлорида олова(IV). Повышение содержания соли олова в ПГ-электролите от 0,05 до 0,25 моль · дм⁻³ вызывает увеличение ВТ от 40–80 до 85–95 %.

Установлено, что в состав покрытий, осаждаемых из гликолевых электролитов, входят кристаллические фазы Cu₆Sn₅ и Cu₁₀Sn₃, а при концентрации Sn(IV) в электролите, повышенной от 0,5 до 0,25 моль · дм⁻³, имеется также фаза металлического олова. Из ПГ-электролита с концентрацией SnCl₄ · 5H₂O 0,25 моль · дм⁻³, пятикратно превышающей концентрацию CuCl₂ · 2H₂O, осаждаются покрытия, наиболее близкие по элементному и фазовому составу к эвтектике в системе Cu–Sn.

Покрытия Cu–Sn состоят из плотноупакованных зерен с размерами в пределах 0,1–2,5 мкм. Размеры зерен при осаждении из ЭГ-электролитов больше, чем при осаждении из ПГ-электролитов аналогичного состава, и увеличиваются с ростом содержания олова в покрытиях. При толщине менее 1 мкм покрытия пористы, размеры пор в зависимости от условий электроосаждения колеблются от 50 до 1000 нм, увеличиваясь с ростом плотности тока и уменьшаясь по мере увеличения толщины покрытий.

Библиографические ссылки

1. Xiaowu H, Zunrong K. Growth behavior of interfacial Cu – Sn intermetallic compounds of Sn/Cu reaction couples during dip soldering and aging. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*. 2014;25(2):936–945. DOI: 10.1007/s10854-013-1667-3.
2. Ho C-Y, Duh J-G. Quantifying the dependence of Ni(P) thickness in ultrathin-ENEPIG metallization on the growth of Cu–Sn intermetallic compounds in soldering reaction. *Materials Chemistry and Physics*. 2014;148(1–2):21–27. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.06.072.
3. Horváth B, Shinohara T, Illés B. Corrosion properties of Sn – Cu alloy coatings in aspect of tin whisker growth. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013;577:439–444. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.06.092.
4. Bogno AA, Spinelli JE, Afonso CRM, Henein H. Microstructural and mechanical properties analysis of extruded Sn – 0.7Cu solder alloy. *Journal of Materials Research and Technology*. 2015;4(1):84–92. DOI: 10.1016/j.jmrt.2014.12.005.
5. Bengoa LN, Tuckart WR, Zabala N, Prieto G, Egli WA. Bronze electrodeposition from an acidic non – cyanide high efficiency electrolyte: Tribological behavior. *Surface and Coatings Technology*. 2014;253:241–250. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.05.046.
6. Padhi D, Gandikota S, Nguyen HB, McGuirk C, Ramanathan S, Yahalom J, et al. Electrodeposition of copper – tin alloy thin films for microelectronic applications. *Electrochimica Acta*. 2003;48(8):935–943. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00774-0.
7. Volov I, Sun X, Gadikota G, Shi P, West AC. Electrodeposition of copper – tin films alloys for interconnect application. *Electrochimica Acta*. 2013;89:792–797. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.11.102.
8. Nakano H, Oue S, Yoshihara D, Fukushima H, Saka Y, Sawada S, et al. Sn – Cu alloy electrodeposition and its connecting reliability for automotive connectors. *Materials Transactions*. 2011;52(6):1237–1243. DOI: 10.2320/matertrans.M2011022.
9. Meudre C, David J, Ricq L, Hihn J-Y, Moutarlier V. Elaboration of copper – tin alloys coatings: effect of glycine. *Journal of Materials and Environmental Science*. 2015;6(7):1834–1839.
10. Jung M, Lee G, Choi J. Electrochemical plating of Cu – Sn alloy in non-cyanide solution to substitute for Ni undercoating layer. *Electrochimica Acta*. 2017;241:229–236. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.04.170.
11. Barbano EP, de Olivera GM, de Carralho MF, Carlos IA. Copper – tin electrodeposition from an acid solution containing EDTA added. *Surface and Coatings Technology*. 2014;240:14–22. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.12.005.
12. Nedvedev GI, Makrushin NA, Ivanova OV. Electrodeposition of copper – tin alloy from sulfate electrolyte. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2004;77(7):1104–1107. DOI: 10.1023/B:RJAC.0000044157.02089.70.

13. Pewnim N, Roy S. Electrodeposition of tin-rich Cu – Sn alloys from a methanesulphonic acid electrolyte. *Electrochimica Acta*. 2013;90:498–506. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.12.053.
14. Abbott AP, Alhaji AI, Ryder KS, Horne M, Rodopoulos T. Electrodeposition of copper – tin alloys using deep eutectic solvents. *Transactions of the Institute of Metal Finishing. International Journal of Surface Engineering and Coatings*. 2016;94(2):104–113. DOI: 10.1080/00202967.2016.1148442.
15. Walsh FC, Low CTJ. A review of developments in the electrodeposition of copper – tin (bronze) alloys. *Surface and Coatings Technology*. 2016;304:246–262. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.06.065.
16. Maltanova HM, Vorobyova TN, Vrublevskaya ON. Electrodeposition of tin coatings from ethyleneglycol and propyleneglycol electrolytes. *Surface and Coatings Technology*. 2014;254:388–397. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.06.049.
17. Бельский МА, Иванов АФ. *Электроосаждение металлических покрытий*. Москва: Металлургия; 1985. 292 с.

References

1. Xiaowu H, Zunrong K. Growth behavior of interfacial Cu – Sn intermetallic compounds of Sn/Cu reaction couples during dip soldering and aging. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*. 2014;25(2):936–945. DOI: 10.1007/s10854-013-1667-3.
2. Ho C-Y, Duh J-G. Quantifying the dependence of Ni(P) thickness in ultrathin-ENEPIG metallization on the growth of Cu–Sn intermetallic compounds in soldering reaction. *Materials Chemistry and Physics*. 2014;148(1–2):21–27. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.06.072.
3. Horváth B, Shinohara T, Illés B. Corrosion properties of Sn – Cu alloy coatings in aspect of tin whisker growth. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013;577:439–444. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.06.092.
4. Bogno AA, Spinelli JE, Afonso CRM, Henein H. Microstructural and mechanical properties analysis of extruded Sn – 0.7Cu solder alloy. *Journal of Materials Research and Technology*. 2015;4(1):84–92. DOI: 10.1016/j.jmrt.2014.12.005.
5. Bengoa LN, Tuckart WR, Zabala N, Prieto G, Egli WA. Bronze electrodeposition from an acidic non – cyanide high efficiency electrolyte: Tribological behavior. *Surface and Coatings Technology*. 2014;253:241–250. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.05.046.
6. Padhi D, Gandikota S, Nguyen HB, McGuirk C, Ramanathan S, Yahalom J, et al. Electrodeposition of copper – tin alloy thin films for microelectronic applications. *Electrochimica Acta*. 2003;48(8):935–943. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00774-0.
7. Volov I, Sun X, Gandikota G, Shi P, West AC. Electrodeposition of copper – tin films alloys for interconnect application. *Electrochimica Acta*. 2013;89:792–797. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.11.102.
8. Nakano H, Oue S, Yoshihara D, Fukushima H, Saka Y, Sawada S, et al. Sn – Cu alloy electrodeposition and its connecting reliability for automotive connectors. *Materials Transactions*. 2011;52(6):1237–1243. DOI: 10.2320/matertrans.M2011022.
9. Meudre C, David J, Ricq L, Hihn J-Y, Moutarlier V. Elaboration of copper – tin alloys coatings: effect of glycine. *Journal of Materials and Environmental Science*. 2015;6(7):1834–1839.
10. Jung M, Lee G, Choi J. Electrochemical plating of Cu – Sn alloy in non-cyanide solution to substitute for Ni undercoating layer. *Electrochimica Acta*. 2017;241:229–236. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.04.170.
11. Barbano EP, de Olivera GM, de Carralho MF, Carlos IA. Copper – tin electrodeposition from an acid solution containing EDTA added. *Surface and Coatings Technology*. 2014;240:14–22. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.12.005.
12. Nedvedev GI, Makrushin NA, Ivanova OV. Electrodeposition of copper – tin alloy from sulfate electrolyte. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2004;77(7):1104–1107. DOI: 10.1023/B:RJAC.0000044157.02089.70.
13. Pewnim N, Roy S. Electrodeposition of tin-rich Cu – Sn alloys from a methanesulphonic acid electrolyte. *Electrochimica Acta*. 2013;90:498–506. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.12.053.
14. Abbott AP, Alhaji AI, Ryder KS, Horne M, Rodopoulos T. Electrodeposition of copper – tin alloys using deep eutectic solvents. *Transactions of the Institute of Metal Finishing. International Journal of Surface Engineering and Coatings*. 2016;94(2):104–113. DOI: 10.1080/00202967.2016.1148442.
15. Walsh FC, Low CTJ. A review of developments in the electrodeposition of copper – tin (bronze) alloys. *Surface and Coatings Technology*. 2016;304:246–262. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.06.065.
16. Maltanova HM, Vorobyova TN, Vrublevskaya ON. Electrodeposition of tin coatings from ethyleneglycol and propyleneglycol electrolytes. *Surface and Coatings Technology*. 2014;254:388–397. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.06.049.
17. Belenki MA, Ivanov AF. *Elektroosazhdenie metallicheskikh pokrytii* [Electrodeposition of metal coatings]. Moscow: Metallurgiya; 1985. 292 p. Russian.

Статья поступила в редколлегию 01.07.2019.
Received by editorial board 01.07.2019.