

# Исследование процесса электроосаждения и структуры покрытий сплавом олово–никель

**В изделиях радиоэлектронной аппаратуры нашли применение гальванопокрытия из сплава олово–никель. В данной статье рассмотрены кинетика, выход по току и структура покрытий олово–никель в зависимости от условий электроосаждения из фторидхлоридных электролитов. Установлено заметное влияние органической добавки ОС-20 на скорость осаждения сплава, его фазовый состав и морфологию. Показано, что при высоких плотностях тока на отдельных участках поверхности формируются сфероиды, имеющие сложный внутренний состав.**

**Виктор Зенин,  
д. т. н., профессор**

zenvik@bk.ru

**Борис Спиридонов,  
к. х. н.**

falco@mail.ru

**Наталья Березина  
Александр Кочергин**

В последние годы бессвинцовой технологии пайки при производстве изделий электроники специалисты, работающие в данной отрасли, уделяют пристальное внимание. Следует отметить, что для бессвинцовой технологии пайки стандарты на покрытия компонентов в настоящее время отсутствуют [1].

По данным некоторых производителей в качестве металлизации корпусов и контактных площадок печатных плат можно использовать покрытие сплавом Ni-Sn [2, 3]. Данное покрытие имеет мелкокристаллическую структуру, оно практически без пор, обладает высокой отражательной способностью, хорошей адгезией к основанию, коррозионной и износостойкостью, повышенной микротвердостью и пластичностью, характеризуется хорошей смачиваемостью и паяемостью при использовании низкотемпературных припоев [3].

Известно, что в изделиях радиоэлектронной аппаратуры пайке подвергаются выводы электрорадиоэлементов (микросхем, резисторов, конденсаторов, реле и т. п.), монтажные провода и лепестки, хвостовики электрических соединителей и других контактных деталей, различные токопроводы [4]. В качестве материалов для этих деталей чаще всего применяют медь и медные сплавы, латунь, бронзу, сталь, ковар с покрытием золотом и его сплавами, серебром, палладием, никелем, сплавами никель-фосфор, никель-бор, медь-олово и др. Под пайку используют в основном покрытия из ПОС-61, золота, серебра, никеля, олова. Наиболее широко в радиоэлектронике применяют покрытие оловом из-за его высокой коррозионной стойкости и легкой паяемости. Распространенность олова для отделки различных металлов и сплавов объясняется его очень хорошей смачивающей способностью и высоким сцеплением оловянных покрытий с подложкой. Технология покрытия оловом не представляет особых трудностей, поскольку олово может быть нанесено как химическим, так и электрохимическим способом.

Однако у оловянных покрытий есть существенный недостаток — способность к образованию серой модификации, которая вызывает хрупкость. При переходе олова в серую модификацию оловянные соединения полностью разрушаются. В местах, пораженных превращением, они рассыпаются в порошок («оловянная чума»). Структура решетки серого олова ( $\alpha$  — Sn) такая же, как у алмаза, но с  $a = 6,46 \text{ \AA}$  [5].

Другой недостаток оловянных покрытий — способность к образованию нитевидных кристаллов, которые представляют опасность, поскольку в условиях насыщенных электроmontажных схем способны вызвать короткие замыкания близлежащих цепей.

С целью предотвращения модификационных превращений, увеличения инкубационного периода образования нитевидных кристаллов и уменьшения их роста олово легируют различными металлами, например висмутом (1–3%) или никелем (от 12%).

Получение сплава олово–висмут сопряжено с определенными трудностями, связанными с нестабильностью электролита, поскольку соли висмута, входящие в состав электролита, подвергаются гидролизу. В результате происходит разложение электролита со временем, что требует частой его замены. Кроме этого, соли висмута являются дефицитными, а металлический висмут — токсичен.

Сплав олово–никель этих недостатков лишен, более перспективен и поэтому нашел широкое применение в технике. Например, сплавы Sn-Ni (35–40% Ni) — для покрытия арматуры различных неразъемных контактов, запрессовываемых в пластмассы, а также колпачков гальванических элементов [6]. Покрытие Sn-Ni может заменить серебряное, а при толщине 30–35 мкм — декоративное хромовое с подслоем меди и никеля [7].

Для осаждения сплава Sn-Ni применяют различные по составу электролиты: фторидхлоридные, пиррофосфатные, серноокислые [7, 8]. Наиболее широкое применение получили фторидхлоридные электролиты, основными компонентами которых являются

хлориды олова и никеля, фториды натрия и аммония. Фторид аммония уменьшает окисление олова из двухвалентного (II) в четырехвалентное (IV) [9] и увеличивает рассеивающую способность электролита. В присутствии хлорида аммония осаждаются блестящие, бледно-розового цвета покрытия. Основным недостатком получаемых покрытий — большие внутренние напряжения, увеличивающие хрупкость и образование микротрещин, что снижает их коррозионную стойкость. При введении в электролит фторида натрия осаждаются более эластичные покрытия, однако при этом они становятся матовыми.

На физико-химические свойства покрытий оказывает влияние не только состав электролита, но и условия проведения электролиза, что сопровождается изменением фазового состава и структуры катодных осадков.

Металлы, полученные электролизом, характеризуются многообразной структурой. Наиболее часто встречаются пирамидальные, слоистые и ребристые структуры поверхности. Характерным элементом большинства структур являются микроступени, а особыми случаями — образование спиралей роста, нитевидных кристаллов, дендритов и сфероидов [10].

Для изучения структуры электролитических осадков применяют в основном физические методы. Например, при исследовании морфологии поверхности роста электролитически осажденных пленок наибольшее применение нашел метод сканирующей электронной микроскопии. Так, при использовании этого метода при изучении электрокристаллизации никеля было установлено, что на начальных стадиях возникает множество двойниковых кристаллов размером порядка 50 нм с пятиугольной псевдосимметрией. В процессе дальнейшего роста кристаллов наблюдались дефекты структуры с полусферической морфологией.

Определенный интерес представляют сфероиды, которые относят к так называемым «соматоидным» структурам, характерным для мелкокристаллических осадков. Сфероиды состоят из крупных образований, имеющих вид шаровых сегментов или «полусфер», на каждой из которых образуются вторичные сегменты меньших размеров.

Образование сфероидов характерно для металлов, выделяющихся на катоде с большим перенапряжением, в том числе и при выделении водорода, и при наличии фазовых и коллоидных пленок на поверхности. При исследовании внутреннего строения сфероидов установлено [11], что размер субзерен в них очень мал, а каждый сегмент состоит из большого числа блоков, разделенных, как правило, двойниковыми границами.

Образование сфероидов было обнаружено при электроосаждении меди, никеля и кобальта на нержавеющей стали, титане и алюминии. Характерную поверхностную структуру с наличием большого числа микротрещин и микросфероидов имеют хромовые покрытия значительной толщины (более 50 мкм) [11]. В работе [12] установлено, что на поверх-

ности хрома, осажденного из сульфатных растворов в присутствии оксалатов, есть соматоиды, представляющие собой выступающие на поверхности сферические образования. Было сделано предположение, что граница раздела соматоид/окружающее покрытие может служить источником повышенных внутренних напряжений в покрытиях, приводящих к формированию микротрещин и образованию пор.

При исследовании структуры хромовых покрытий был установлен сложный характер формирования катодных осадков [13], полученных из стандартного электролита (2,5 M CrO<sub>3</sub>, 0,025 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Показано, что хромовые покрытия представляют собой сплошную поверхность, образованную слиянием большого количества микросфероидов. Обнаружено, что отдельные большие сфероиды состоят из множества мелких, беспорядочно расположенных на его поверхности.

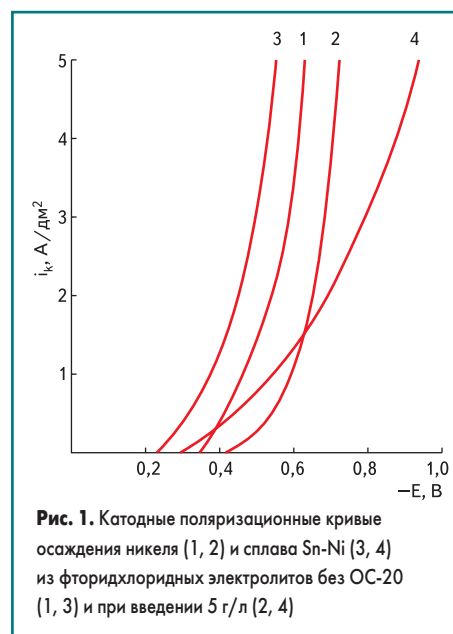
Существенное влияние на структуру покрытий оказывает введение в электролиты поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые блокируют активные центры нуклеации, тормозят линейный рост кристаллов, а также понижают работу образования зародышей. Например, при электрокристаллизации никеля из электролита без ПАВ в полученных осадках нередко наблюдается локализация мелких зародышей в виде кольца, окружающего более крупные образования, что связывают с появлением зон экранирования. Введение в электролит никелирования кремнийорганического соединения «Крелан-1» способствует уменьшению возникающих зародышей при одновременном увеличении их числа на катоде [10].

Ранее при проведенных исследованиях было установлено, что при введении во фторидхлоридный электролит поверхностно-активной добавки ОС-20 снижаются внутренние напряжения в сплаве Sn-Ni, уменьшается число трещин и пор, следствием чего является повышение защитных свойств покрытий [14].

Цель работы — продолжение исследования процесса электроосаждения покрытий олово-никель из фторидхлоридных электролитов с добавкой ОС-20, фазового состава и структуры катодных осадков.

Катодную поляризацию изучали потенциодинамическим методом (2 мВ/с) на потенциостате П-5827М с автоматической записью на потенциометре КСП. Электрод сравнения использовали хлорид-серебряный, вспомогательный — из платины. Составы электролитов (г/л): № 1 SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 40, NH<sub>4</sub>F 60; № 2 NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 200, NH<sub>4</sub>F 60; № 3 NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 200, SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 40, NH<sub>4</sub>F 60. Концентрацию ОС-20 изменяли от 0,1 до 5 г/л. Температура электролита 40–50 °С; pH 3,5–4,5. Катодную плотность тока ( $i_k$ ) изменяли от 1 до 5 А/дм<sup>2</sup>. Продолжительность электролиза — 5–60 мин. Содержание никеля определяли спектрофотометрически с диметилглиоксимом, а олова — иодометрически. Выход по току сплава (ВТ<sub>спл.</sub>) определяли, используя медный кулонометр.

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2 на медном излучении в режиме непрерывной записи. Фазовый состав сплава Sn-Ni определяли для



покрытий, осажденных при различных режимах электролиза. Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем микроскопе JSM-6380 LV в режиме вторичных электронов.

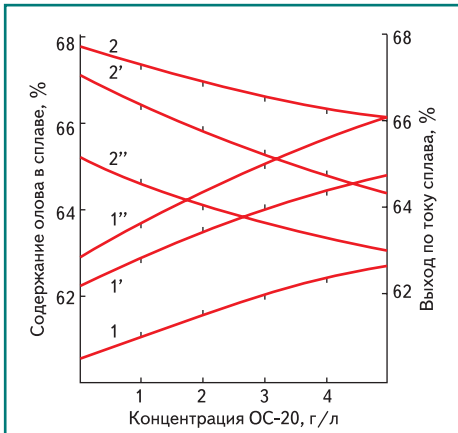
При поляризационных исследованиях установлено, что при введении в электролит № 1 лишь 0,1 г/л ОС-20 олово выделяется с заметной поляризацией ( $\Delta E = 0,12 В$  при  $i_k = 2 А/дм^2$ ). С увеличением концентрации ОС-20 от 0,1 до 5,0 г/л поляризация возрастает и достигает 0,3 В при  $i_k = 2 А/дм^2$ . Добавка ОС-20 оказывает влияние на выделение как никеля, так и сплава Sn-Ni (рис. 1). При введении 5 г/л этой добавки в электролит № 2 смещение поляризационной кривой 2 в сравнении с кривой 1 составляет 0,1 В при  $i_k = 2 А/дм^2$ .

При совместном осаждении олова и никеля из электролита № 3 в сравнении с выделением никеля (кривая 1) наблюдается деполяризация (кривая 3), очевидно из-за сплавообразования. При введении ОС-20 в электролит № 3 происходит смещение поляризационной кривой в отрицательную область потенциалов, которая составляет 0,23 В (кривая 4).

С увеличением концентрации ОС-20 от 0,1 до 5 г/л содержание олова увеличивается от 62,2 до 64,7% при  $i_k = 2 А/дм^2$  (рис. 2, кривая 1'), а выход по току сплава Sn-Ni снижается с 95,0 до 82,5% (кривая 2'). Можно предположить, что обогащение сплава оловом обусловлено большим ингибирующим влиянием ОС-20 на выделение никеля, чем на выделение олова.

С повышением  $i_k$  и pH электролита содержание олова в сплаве возрастает. Например, в сплаве, полученном при  $i_k = 1 А/дм^2$  (рис. 2, кривая 1'), содержится 62,6% олова (концентрация ОС-20 в электролите 5 г/л), а при  $i_k = 3 А/дм^2$  — 66% (кривая 1''). ВТ<sub>спл.</sub> в этих условиях электролиза снижается с 90,4 до 75,6%. С увеличением продолжительности электролиза от 15 до 60 мин сплав обогащается оловом до 69,6%, а ВТ<sub>спл.</sub> снижается с 90,4 до 82,6%.

При повышении pH электролита от 3,5 до 4,5 содержание олова в сплаве возрастает от 58,1 до 63% ( $i_k = 1 А/дм^2$ ). Уменьшение температуры электролита приводит к резкому



**Рис. 2.** Влияние концентрации ОС-20 на состав (1, 1', 1'') и выход по току (2, 2', 2'') сплава Sn-Ni.  $i_k$  [А/дм<sup>2</sup>]: 1 и 2 — 1,0; 1' и 2' — 2,0; 1'' и 2'' — 3,0. Температура — 50 °С, рН — 4,5

снижению содержания никеля в сплаве. Например, в сплаве, полученном при  $i_k = 1$  А/дм<sup>2</sup> и 50 °С, содержится 29% никеля, а при 40 °С — 15%.

Существенное влияние на состав сплава оказывает изменение концентрации хлорида никеля в электролите. Например, с увеличением NiCl<sub>2</sub> от 200 до 400 г/л содержание олова в катодном осадке снижается с 60,6 до 20,4%.

При раздельном и совместном выделении олова и никеля добавка ОС-20 влияет не только на катодную поляризацию и состав сплава, но и на внешний вид покрытий. Из электролита без этой добавки осаждаются блестящие покрытия, а при ее введении — серебристо-белые. Эти изменения позволяют предположить, что введение в электролит ОС-20 влияет на морфологию покрытий и их структуру.

При рентгеноструктурных исследованиях установлено, что электролитически осажденный сплав Sn-Ni из электролита № 3 (без ОС-20), содержащий 65% олова и 35% никеля, представляет собой однофазное интерметаллическое соединение Ni-Sn, что соответствует литературным данным [9]. Структура такого сплава подобна структуре арсенида никеля, то есть его элементарная кристаллическая решетка является тригональной призмой. Параметры решетки фазы Sn-Ni ( $a = 4,15$  Å,  $c = 5,12$  Å,  $c/a = 1,23$ ), рассчитанные ранее [15], оказались близкими к приведенным в работе [9]. Из анализа элек-

троннограмм также следует, что из электролита без ОС-20 осаждается однофазный сплав с размером зерна 10–20 нм.

Введение в электролит ОС-20 приводит к изменению фазового состава сплава Sn-Ni, а его зависимость от состава электролита и режимов электролиза возрастает. В катодных осадках, содержащих 46,4% никеля и 53,6% олова, формируется четыре фазы — Sn, Ni<sub>48</sub>Sn<sub>52</sub>, Ni<sub>4</sub>Sn и NiSnF<sub>6</sub>. Из диаграммы состояния металлургического сплава Sn-Ni следует, что фаза Ni<sub>48</sub>Sn<sub>52</sub> в равновесных условиях отсутствует. Об этом соединении известно, что оно относится к орторомбической сингонии. Исследованиями установлено, что из электролитов с концентрацией SnCl<sub>2</sub> 40 г/л и больше осаждаются покрытия, содержащие только одну фазу — Ni<sub>48</sub>Sn<sub>52</sub>.

Особый интерес представляют катодные осадки, полученные при повышенных значениях катодной плотности тока (от  $i_k = 4$  А/дм<sup>2</sup> и больше). Установлено, что на отдельных участках поверхности покрытия образуются сфероиды, имеющие размеры от 0,1 до 0,2 мм в диаметре.

При помощи электронного микроскопа исследовано внутреннее строение сфероидов и их фазовый состав. На рис. 3 видно, что внутри основного сфероида имеются множественные сфероиды меньших размеров, что свидетельствует о сложных взаимодействиях между материалом подложки (меди) и разряжающимися на ней ионами никеля и олова.

Рентгеноспектральный микроанализ (рис. 4) позволил установить, что в центре основного сфероида образуется фаза, состоящая из никеля, окружающий сфероид слой — из сплава Sn-Ni, а периферия — в основном из олова.

Можно предположить, что никель, который в сравнении с оловом выделяется с большей катодной поляризацией, в присутствии ОС-20 является центром зарождения кристаллической фазы никеля, поскольку именно в центре образующегося сфероида возникает повышенная локальная плотность тока.

### Литература

1. Медведев А. Электронные компоненты и монтажные площадки // Компоненты и технологии. 2006. № 12.

2. Ефремов А. Вопросы внедрения бессвинцовой технологии // Поверхностный монтаж. 2006. № 7–8.

3. Ануфриев Л. П., Емельянов В. А., Кублановский В. С. и др. Получение качественных электролитических покрытий сплавом олово-никель // Электронная промышленность. 1988. № 5.

4. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры: Справочник / Груев И. Д., Матвеев Н. И., Сергеева Н. Г. М.: Радио и связь, 1988.

5. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Мир, 1972. Т. 1.

6. Вячеслав П. М. Электролитическое осаждение сплавов. Л.: Машиностроение, 1977.

7. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В двух томах / Под ред. М. А. Шлугера. М.: Машиностроение, 1955. Т. 1.

8. Кудрявцев Н. Т., Тюнина К. М. Электролитическое осаждение сплавов. М.: Машгиз, 1961.

9. Федотьев Н. П., Бибииков Н. Н., Вячеславов П. М., Грилихес С. Я. Электролитические сплавы. М.-Л.: Машгиз, 1962.

10. Поветкин В. В., Кавенский И. М. Структура электролитических покрытий. М.: Металлургия, 1989.

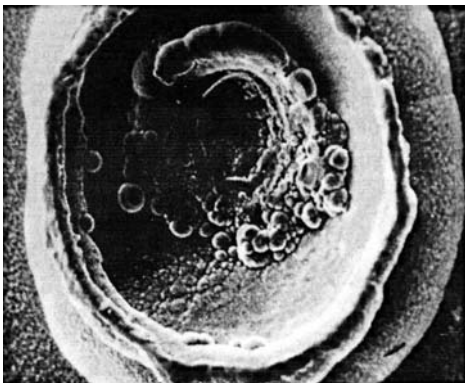
11. Гамбург Ю. Д. Электролитическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997.

12. Полукаров Ю. М., Сафонов В. А., Едигарян В. А., Выходцева Л. Н. Электроосаждение хрома из сульфато-оксалатных Cr (III) электролитов. Структура, состав и коррозионное поведение // Защита металлов. 2001, Т. 37. № 5.

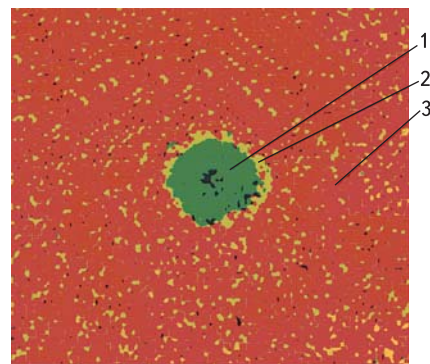
13. Шлугер М. А., Климушкина И. А., Ток Л. Д. Влияние микродефектов поверхности на особенности формирования хромового покрытия // Гальванотехника и обработка поверхности. 2000. Т. 8. № 1.

14. Спиридонов Б. А., Березина Н. Н. Электроосаждение и структура олово-никелевых покрытий // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 1.

15. Спиридонов Б. А., Березина Н. Н. Влияние добавки ОС-20 на электроосаждение и структуру покрытий сплавом олово-никель // Гальванотехника и обработка поверхности. 2000. Т. 8. № 1.



**Рис. 3.** Внутреннее строение сфероида в покрытии Sn-Ni (×800)



**Рис. 4.** Элементарный состав сфероида и поверхности покрытия: 1 — Ni; 2 — Sn-Ni; 3 — Sn