

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ КОРОЗІЙНОТРИВКИХ ПОКРИВІВ СПЛАВАМИ ОЛОВО–НІКЕЛЬ

В. С. КУБЛАНОВСЬКИЙ, В. М. НІКІТЕНКО, Н. І. ГЛОБА

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ

Запропоновано оптимальний склад полілігандного амонійно-хлоридно-фторидного електроліту та режим електролізу для отримання функціональних покриттів сплавом олово–нікель. Найперспективнішим у мікроелектроніці замість золотого є покриття сплавом олово–нікель з вмістом 65 mass% олова і 35 mass% нікелю. Такі покриття придатні до паяння з використанням низькотемпературних припоїв і флюсів, що не містять кислот, та до точкового ультразвукового зварювання. Методами потенціодинамічного та гальваностатичного циклування як аноди літій-іонних акумуляторів досліджено електролітичні осадки сплавів олово–нікель. Виявлено, що осадам, отриманим з лужного тартратно-трилонатного електроліту, на перших циклах притаманна висока питома ємність до 700 mA·h/g, яка під час циклування знижується до 500 mA·h/g. Одержані сплави без механічного руйнування забезпечують високу густину зарядно-розрядного струму.

Ключові слова: *функціональні покриття, електроліти, електроосадження, сплав олово–нікель, ємність, зворотність.*

У сучасній мікроелектроніці під час виготовлення друкарських плат, напівпровідникових приладів та інтегральних схем широко застосовують фінішні покриття сплавами нікелю, зокрема сплавом олово–нікель замість золотого. Функції гальванічних покриттів у цих пристроях специфічні. Вони повинні мати однорідний хімічний склад і незмінні фізико-механічні, хімічні та функціональні властивості, добре змочуватися припоєм та не втрачати здатність до паяння під час використання безкислотних низькотемпературних припоїв і флюсів упродовж тривалого часу (до одного року). Це обумовлює їх придатність до точкового ультразвукового зварювання та надійність під час експлуатації напівпровідникових приладів та інтегральних схем, оскільки покриття не відшаровується від основи.

Сплав олово–нікель використовують як анодний матеріал у літій-іонних акумуляторах (ЛІА) [1]. Нікель електрохімічно інертний до впровадження літію і є своєрідним буфером, сприяючи підвищенню механічної міцності олова під час циклування ЛІА. Згідно з діаграмою стану [2, 3] олово утворює з нікелем інтерметаліди Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 і Ni_3Sn_4 . Необхідно підкреслити, що тонкий гальванічний покриття сплавом олово–нікель – однофазна інтерметалічна сполука SnNi , яку отримують тільки електролітично [4]. Нижче розроблено технологію нанесення функціональних корозійнотривких покриттів цим сплавом з полілігандних електролітів заданого складу замість золотого на корпуси напівпровідникових приладів та інтегральних схем, а також як анодний матеріал у ЛІА.

Методика досліджень. Покриття осаджували на мідну, нікелеву фольгу та кварц поверхнею $1,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ з полілігандних амонійно-хлоридно-фторидного електроліту [5] (40...50 g/l хлориду олова (II); 250...300 г/л хлориду нікелю (II); 35...40 г/л фториду амонію; 25...30 г/л фториду натрію; 2...5 г/л поверхнево-активної органічної речовини ОС-20 (моноалкілові ефіри поліетиленгліколю на основі первин-

них жирних кислот $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$, де $n = 14-18$; $m = 20$), а також з електроліту без додавання ОС-20 та станатно-тартратно-трилонатного електроліту (35...45 г/л станату натрію; 40...45 хлориду нікелю; 100...130 тартрату калію-натрію; 60...90 трилону Б); рН 10 за густини постійного струму 0,25...2,0 А/дм² та температури 50...80°C. Як анод використовували нікель і олово.

Поверхню зразків заздалегідь знежирювали за допомогою соди і віденського вапна, травили 1...2 с у розчині хлоридної кислоти (150 г/л), активували 1...2 с у розчині сульфатної кислоти (50 г/л) та промивали дистильованою водою. Далі зважували на аналітичних терезах з похибкою $\pm 0,0001$ г. Морфологію покривів вивчали на сканівному електронному мікроскопі Superprobe-733 (JEOL, Японія) з рентгенівським мікроаналізатором за пришвидшувальної напруги 25 кV і растровому електронному РЕМ 101. Здатність покриву до ультразвукового зварювання перевіряли на установці DV-10-833.

Для електрохімічних досліджень використовували скляну комірку, яка герметично закривалася та містила робочий і літєві електроди – порівняння й допоміжний. Як електроліт вживали 1 М розчин $LiClO_4$ у суміші етилен- (ЕК) та диметилкарбонату (ДМК) (1:1 за масою). Готували електроліти і збирали комірки в сухих рукавичних боксах. Потенціодинамічні та гальваностатичні випробування виконували при $25 \pm 2^\circ C$ за швидкості розгортки 2 і 0,5 мV/с на потенціостаті Potentiostat P-30. Використовували модулі УЗР 0.03-10. Інтервал напруг циклування – 1,1...0,1 V. Покриви ковару сплавом олово-нікель випробовували на корозійну тривкість у повітрі та морській воді.

Результати та їх обговорення. За даними сканівної електронної мікроскопії (SEM) (рис. 1) у покривах, отриманих з амонійно-хлоридно-фторидного електроліту, добре сформовані і щільно упаковані кристали з розмірами 1...2 μm . Вони рівномірні без сторонніх включень, у тому числі металевого олова.

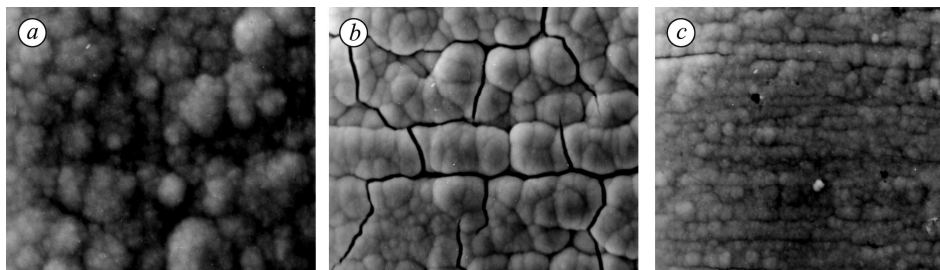


Рис. 1. SEM електролітичних покривів сплавом олово-нікель, отриманих з амонійно-хлоридно-фторидного електроліту з додаванням 2,0 г/л ОС-20 (а, б) та без (с) за густини струму 0,25 (б) та 0,50 А/дм² (а, с) та температури 40 (а, с) і 30°C (б).

Fig. 1. SEM of electrolytic tin-nickel alloy coatings deposited from an ammonium-chloride-fluoride electrolyte with addition of 2.0 g/l OC-20 (a, b) and without additive (c) at a current density of 0.25 (b) and 0.50 A/dm² (a, c) and a temperature of 40 (a, c) and 30°C (b).

Під час електролізу, як правило, утворюється сплав еквіатомного складу SnNi – твердий розчин на основі інтерметалічної сполуки Ni_3Sn_2 з 60 at.% нікелю [4] (рис. 2). Визначальним чинником для нанесення покривів сплавом на корпуси напівпровідникових приладів та інтегральних схем з полілігандного амонійно-хлоридно-фторидного електроліту заданого складу є температура. За 30°C і густини струму 0,25 А/дм² з електроліту після додавання 2,0 г/л ОС-20 осаджуються сильно напружені грукристалічні покриви (рис. 1b) з ~7 mass% нікелю. З підвищенням температури електроліту до 65...80°C (без додавання ОС-20 або за її вмісту 2...5 г/л та густини струму 0,75 А/дм²) вміст нікелю в сплаві збільшується до 30...35 mass%. Покриви дрібнокристалічні та блискучі. Зі збільшенням кіль-

кості олова в решітці сплаву SnNi зростає вірогідність неоднорідності складу покриття та погіршуються його функціональні властивості.

Рис. 2. Мікроструктура поверхні покриттів сплавом олово–нікель, отриманих з амонійно-хлоридно-фторидного електроліту з додаванням 5,0 г/л ОС-20 за густини струму 0,75 А/дм² і температури 40°C (×1500).

Fig. 2. Surface microstructure of the tin-nickel alloy coatings deposited from an ammonium-chloride-fluoride electrolyte with addition of 5.0 g/l OC-20 at a current density of 0.75 A/dm² and a temperature of 40°C (×1500).



Відхилення співвідношення основних компонентів електроліту від заданого практично не впливає на склад сплаву. Зі зменшенням в ньому концентрації іонів олова (II) або нікелю (II) катодний вихід сплаву за струмом різко знижується. Густина струму практично слабо впливає на склад сплаву, однак, суттєво – на його функціональні властивості, особливо на внутрішні напруження. Вихід сплаву за струмом за його густини 1,0 А/дм² і температури 70°C складає 95...99%, а швидкість його осадження 20 μm/h.

Зі збільшенням в електроліті вмісту фторидів амонію та натрію підвищується тривкість фторидних і фторидно-хлоридних комплексів олова (II) SnF_4^{2-} , $\text{SnF}_2\text{Cl}_2^{2-}$, а отже, зростає концентрація нікелю в сплаві. Виявлено, що природа катіона фториду практично не впливає на склад сплаву, але визначає фізико-механічні, хімічні та функціональні властивості отримуваних покриттів. Зокрема, з електроліту, що містить тільки фторид амонію, осаджуються блискучі й крихкі покриття, а з електроліту з фторидом натрію – матові і пластичні. Якщо в електроліті одночасно присутні фториди амонію та натрію, то одержують дрібнокристалічні пластичні покриття з притаманним блиском, в яких частка олова 65 mass%, а нікелю 35 mass%. Вони добре зчеплені з основою, мають відбивальну здатність, зносо- і корозійнотривкі в агресивних середовищах.

Щоб зменшити внутрішні напруження, крихкість покриттів, надати їм пластичності та блиску, в амонійно-хлоридно-фторидний електроліт вводять п-фенілсульфонову кислоту, 8-хінолінсульфофосфат, о-оксибензойну сульфокислоту, 2-диметиламіно-5-піридинметан, желатин тощо [5].

Функціональні властивості покриттів сплавами, вміст олова в яких перевищує 70 mass%, не відповідають технологічним вимогам. Зокрема, за монтажу напівпровідникових приладів під час паяння або ультразвукового зварювання температура локально підвищується до 300°C. Тоді нестабільна металева фаза NiSn розкладається з утворенням інтерметалічних сполук Ni_3Sn_2 і Ni_3Sn_4 [4]. При цьому зростає вірогідність розпаду перенасиченого твердого розчину з виділенням чистого олова. Температура перетворення однофазного сплаву за вмісту олова 70 mass% знижується до 100°C [4], що може спричинити розшарування покриття під час монтажу напівпровідникових приладів та інтегральних схем. Через утворення двофазної структури змінюються фізико-механічні, хімічні та функціональні властивості покриття та підвищуються його крихкість та ймовірність обляму контрольних виводів під час паяння або ультразвукового зварювання.

Отже, найперспективнішим у мікроелектроніці є сплав з 65 mass% олова і 35 mass% нікелю. У такому покритті при температурах нижче 125°C не знайдено слідів розкладання навіть через 40 років [4]. Після випробувань у морській воді та розчинах, що імітують людський піт, покриття не втрачають здатності до паяння півроку. Виявлено залежність між їх корозійною тривкістю та морфологією [6]. Випробування електролітичних покриттів ковару сплавами олово–нікель на міцність мікрозварного з'єднання з алюмінієвим дротом діаметром 30 μm засвід-

чили, що найкращі фізико-хімічні властивості має покриття завтовшки 3...4 μm . Середнє зусилля руйнування мікрозварного з'єднання, отриманого методом точкового ультразвукового зварювання, 6,1...9,4 г за коефіцієнта варіації 22,5%.

Результати електронної мікроскопії електродів (SEM; TEM) з масою сплаву на їх поверхні приблизно 0,3 і 0,7 mg/cm^2 ілюструє рис. 3. Покриття з масою 0,4 mg/cm^2 (рис. 2a) пористі з відносно великими розмірами частинок. За зовнішнім виглядом осад нагадує погано сформовані кристали. Зі збільшенням маси до 0,7 mg/cm^2 (рис. 2b) зовнішній вигляд покриття істотно змінюється. Осад містить щільно упаковані добре сформовані кристали з розмірами 2...5 μm . Покриття рівномірні без сторонніх включень, або включень металевого олова.

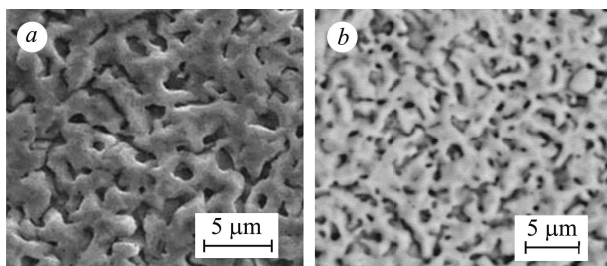


Рис. 3. Мікрофотографія (SEM) електролітичних осадів олово-нікель з масою сплаву (mg/cm^2): a – 0,3; b – 0,7.
Fig. 3. Microphotography (SEM) of the tin-nickel electrolytic deposits. The alloy mass (mg/cm^2): a – 0.3; b – 0.7.

Циклічні вольтамперні залежності електродів на основі електролітичних сплавів Ni_3Sn_4 [1] мають декілька катодно-анодних піків, висоту та ширину яких визначає маса сплаву на поверхні мідної підкладки (рис. 4). На катодній ділянці вольтамперної кривої є характерний пік за потенціалу 0,65 V. Вважають [7], що його обумовлює пасивувальна плівка на поверхні електродів внаслідок розкладання електроліту, що притаманно цим потенціалам. Наступний пік відповідає катодній інтеркаляції літію та виділенню нікелю за реакцією

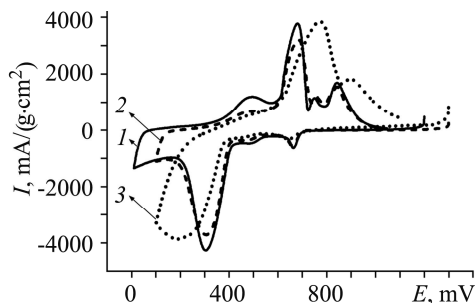
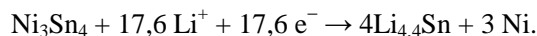


Рис. 4. Fig. 4.

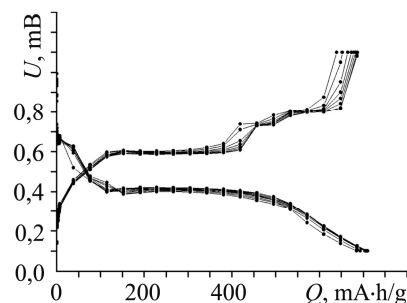


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 4. Циклічна вольтамперна залежність електролітичних осадів Sn–Ni, отриманих за густини струму (mA/cm^2): 1 – 2,5; 2 – 10; 3 – 5. Маса осаду (mg/cm^2): 1 – 1,5; 2 – 0,9; 3 – 0,3. Швидкість розгортки потенціалу 0,5 mV/s , електроліт – ЕК, ДМК та 1 mol/kg LiClO_4 .

Fig. 4. Cyclic current–voltage dependence of the electrolytic Sn–Ni deposits prepared at the following current density (mA/cm^2): 1 – 2.5; 2 – 10; 3 – 5. The alloy mass (mg/cm^2): 1 – 1.5; 2 – 0.9; 3 – 0.3. The potential scanning rate 0.5 mV/s .

The electrolyte: ethylene carbonate (EC), dimethyl carbonate (DMC), LiClO_4 (1 mol/kg).

Рис. 5. Зарядно-розрядні характеристики електродів на основі сплавів олово-нікель під час циклування в розчинах ЕК, ДМК та 1 mol/kg LiClO_4 за густини струму 0,5 mA/cm^2 у діапазоні потенціалів –1,1...0,1 V. Маса осаду 1,1 mg/cm^2 .

Fig. 5. Charge and discharge characteristics of the electrodes on the basis of tin–nickel alloys under cycling in the solution of EC, DMC and LiClO_4 (1 mol/kg). Potential range –1.1...0.1 V. The alloy mass –1.1 mg/cm^2 .

Це основний процес струмоутворення. Тому ємність на цій ділянці потенціалів залежить від якісного і кількісного складу інтерметаліду. Розрахована за наведеною вище реакцією теоретична ємність становить 730 mA·h/g.

На анодній вольтамперній кривій присутні декілька послідовних піків. Тому можна припустити, що анодний процес деінтеркаляції літію протікає в декілька стадій. Стверджують [7], що такий характер анодних кривих пов'язаний з двома різними значеннями енергії зв'язку. Анодні піки є додатковими, обумовлені мікрокристалічною фазою Ni₃Sn₄ і властиві електролітичним осадам олово–нікель [8, 9].

Гальваностатичні характеристики для перших восьми циклів заряду-розряду, отримані на досліджуваних електродах з масою сплаву 1,1; 0,7 і 0,3 mg/cm² за густини струму 0,5 mA/cm², подані на рис. 5. На анодних ділянках гальваностатичних кривих також присутні дві напруги, що відповідають потенціалам 0,6 і 0,8 V, а їх хід практично не залежить від маси сплаву на поверхні електрода.

Питома ємність залежно від номера циклу за густини струму заряду-розряду 0,5 mA/cm² становить ~700 mA·h/g (рис. 6), що відповідає теоретичному значенню 730 mA·h/g для сплаву олово–нікель з 60 at.% олова за умови впровадження 4,4 mol Li згідно з наведеною вище реакцією. При цьому ефективність циклування висока, оскільки співвідношення ємностей заряду-розряду наближається до одиниці.

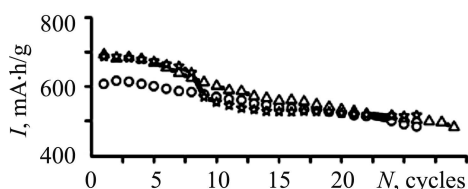


Рис. 6. Залежність питомої ємності сплавів Ni₃Sn₄ від кількості циклів під час гальваностатичного циклування в розчині ЕК, ДМК і 1 mol/kg LiClO₄ за густини струму 0,5 mA/cm² в інтервалі напруг -1,1...0,1 V; ○ - 0,3 mg/cm²; △ - 0,7; ★ - 1,1 mg/cm².

Fig. 6. Dependence of the specific capacity of Ni₃Sn₄ alloys on the cycle number under galvanostatic cycling in the solution of EC, DMC, and 1 mol/kg LiClO₄, at te current density 0.5 mA/cm² in the voltage range of -1.1...0.1 V; ○ - 0.3 mg/cm²; △ - 0.7; ★ - 1.1 mg/cm².

Для електродів з масою сплаву 1,1 mg/cm² після перших восьми циклів питома ємність досить швидко знижується з 700 до 570 mA·h/g (рис. 6). За подальшого циклування змінюється не так відчутно і становить 2,7 mA·h/g за цикл. До 25-го циклу встановлюється на рівні 500 mA·h/g, а для електродів з масою осаду 0,7 і 0,3 mg/cm² – на рівні 505 і 500 mA·h/g відповідно. Вона практично не залежить від маси сплаву у досліджуваному діапазоні 0,3...1,1 mg/cm², що дає можливість припустити, що інтеркаляція–деінтеркаляція літію найактивніша на поверхні електродів, що обумовлено порівняно низькою пористістю отриманих електролітичних осадів. Водночас повернення питомої ємності до початкового значення після розряду за високої густини струму свідчить про відсутність змін складу сплаву, так і його електрохімічних характеристик.

ВИСНОВКИ

Запропоновано оптимальний склад полілігандних амонійно-хлоридно-фторидного та станатно-тарtratно-трилонатного електролітів, а також режими електролізу для отримання функціональних покривів сплавом олово–нікель на корпуси інтегральних схем замість золотого, а також як анодного матеріалу в літій-іонних акумуляторах. Найперспективнішими в мікроелектроніці є електролітичні покриття сплавом з вмістом 65 mass% олова і 35 mass% нікелю. Покриття придатні до точкового ультразвукового зварювання з алюмінієвим дротом і надійні під час герметизації та експлуатації напівпровідникових приладів і інтегральних схем. Виявлено, що сплав олово–нікель – ефективний анодний матеріал для використання в ЛІА, оскільки витримує високий розрядний струм без механічних руй-

нувань. Питома ємність для 25-го циклу 500 mA·h/g і практично не залежить від маси осаду сплаву в діапазоні 0,3...1,5 мг.

РЕЗЮМЕ. Предложен оптимальный состав полилигандного аммонийно-хлоридно-фторидного электролита и режим электролиза для получения функциональных покрытий сплавом олово–никель. Наиболее перспективным в микроэлектронике взамен золотого покрытия является сплав олово–никель с содержанием 65 mass% олова и 35 mass% никеля. Полученные покрытия пригодны к пайке при использовании низкотемпературных припоев и бескислотных флюсов, а также к точечной ультразвуковой сварке. Методами потенциодинамического и гальваностатического циклирования в качестве анодов литий-ионных аккумуляторов исследованы электролитические осадки сплавов олово–никель. Выявлено, что осадки, полученные из тартратно-трилонатного электролита, на первых циклах характеризуются высокой удельной емкостью до 700 mA·h/g, которая в дальнейшем снижается до 500 mA·h/g. Сплавы олово–никель способны, не разрушаясь, обеспечивать высокие плотности зарядно-разрядного тока.

SUMMARY. The optimal composition of a polyligand ammonium-chloride-fluoride electrolyte and electrolysis conditions for the deposition of functional tin–nickel alloy coatings is developed. The tin–nickel alloy with a tin content of 65 wt.% and a nickel content of 35 wt.% are the most promising in microelectronics in case of using it instead of gold coating. It is shown that the obtained coatings are suitable for soldering using the low-temperature solders and acid-free fluxes and for ultrasonic spot welding. Electrodeposits of tin–nickel alloys as anodes of lithium ion batteries are investigated by potentiodynamic and galvanostatic cycling methods. It is shown that deposits obtained from an alkaline tartrate-trilonate electrolyte are characterized in the first cycles by a high specific capacity of up to 700 mA·h/g, which decreases to 500 mA·h/g during cycling. The tin–nickel alloys ensure high charge-discharge current densities without mechanical fracture.

Робота виконана в межах Цільової комплексної програми фундаментальних досліджень Національної академії наук України “Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва”, № 8–16Н.

1. *Investigation of electrolytic tin-nickel alloys as anode materials for lithium-ion batteries / N. I. Globa, V. D. Prisyazhnyi, V. S. Kublanovsky, V. N. Nikitenko // Surf. Eng and Appl. Electrochem. – 2014. – 50, № 3. – P. 280–284.*
2. *Hansen M. and Anderko K. Constitution of binary alloys. – New York: McGraw-hill Book Company, 1958. – 2. – 1488 p.*
3. *Elliott R. P. Constitution of binary alloys, first supplement. – New York: McGraw-hill Company, 1968. – 2. – 472 p.*
4. *Relationship between Thermal Stability and Alloy Composition of Metastable Tin–Nickel Electrodeposits / H. Enomoto, Y. Fujiwara, M. Izaki, H. Ono // J. Metal. Finish. Soc. Japan. – 1982. – 33, № 8. – P. 369–374.*
5. *Нікітенко В. М., Кублановський В. С. Функціональні електролітичні покриття сплавами олово–нікель // Укр. хім. журн. – 2015. – 81, № 7. – С. 58–61.*
6. *Берсірова О. Л., Кублановський В. С. Корозійні властивості електроосаджених тонких покриттів полікристалічного срібла // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – 48, № 2. – С. 71–76.*
(*Bersirova O. L. and Kublanovsky V. S. Corrosion properties of electrodeposited thin coatings of polycrystalline silver // Materials Science. – 2012. – 48, № 2. – P. 197–202.*)
7. *The Ni₃Sn₄ intermetallic as novel electrode in lithium cells / I. Amadei, S. Panero, B. Scrosati, G. Cocco, L. Schiffrini // J. Power Sources. – 2005. – 143. – P. 227–230.*
8. *Huang L., Wei H. B., and Ke F.-Sh. Electrodeposition and lithium storage performance of three-dimension porous reticular Sn–Ni alloy electrodes // J. Electrochemical Acta. – 2009. – 54. – P. 2693–2698.*
9. *Three-dimensionally ordered macroporous Ni–Sn anode for lithium batteries / Nishikawa, K. Dokko, K. Kinoshita, S.-W. Woo, K. Kanamura // J. Power sources. – 2009. – 189, № 10a. – P. 726–729.*

Одержано 21.06.2016