

**В.М.Нікітенко, В.С.Кублановський****ФУНКЦІОНАЛЬНІ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНІ ПОКРИТТЯ СПЛАВАМИ ОЛОВО—НІКЕЛЬ**

Запропоновано оптимальний склад полілігандного амонійно-хлоридно-фторидного електроліту та режим електролізу для отримання функціональних покриттів сплавом олово—нікель. Найбільш перспективним для застосування в мікроелектроніці замість золотого покриття є сплав олово—нікель з вмістом олова 65, нікелю — 35 % мас. Показано, що одержані покриття придатні до пайки при використанні низькотемпературних припоїв і безкислотних флюсів та до точкової ультразвукової розварки.

*ВСТУП.* У сучасній мікроелектроніці при виготовленні друкарських плат, напівпровідникових приладів та інтегральних схем широко застосовують фінішні покриття сплавами нікелю, зокрема сплавом олово—нікель, замість золотого або як підшар під золото, оскільки воно не дифундує в сплав, та інші дорогі метали. Функції, які виконують гальванічні покриття в цих пристроях, специфічні. Одержувані покриття повинні мати однорідний хімічний склад і постійні фізико-механічні, хімічні та функціональні властивості. Функціональні властивості покриттів сплавом олово—нікель, зокрема добре змочування припоєм та здатність до пайки при використанні низькотемпературних припоїв і безкислотних флюсів протягом довгого часу (до 1 року), обумовлюють їх придатність до точкової ультразвукової розварки та надійність у процесі експлуатації напівпровідникових приладів й інтегральних схем, оскільки відсутнє відшарування покриття від основи. Покриття не взаємодіє з маслами, має більш високий перехідний опір, ніж срібне, не змінює його при тривалій експлуатації виробу.

Сплав олово—нікель застосовують як анодний матеріал у літій-іонних акумуляторах (ЛІА). Нікель є електрохімічно інертним щодо процесу впровадження літію і служить своєрідним буфером, сприяючи підвищенню механічної міцності олова в процесі циклування ЛІА.

Один із найпростіших, контрольованих і найбільш ефективних способів отримання покриттів сплавами олово—нікель — електрохімічне осадження з водних розчинів комплексних сполук [1, 2]. Для зближення потенціалів іонів металів, що виділяються на підкладці, потрібно, щоб комплекси електропозитивного металу були більш

міцними, ніж комплекси електронегативного металу. Згідно з діаграмою стану [3, 4] олово утворює з нікелем інтерметаліди складу  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  і  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ . Необхідно підкреслити, що гальванічне покриття сплавом олово—нікель — однофазна інтерметалічна сполука  $\text{SnNi}$ , яка може бути отримана тільки електролітичним методом.

Мета роботи — розробка технологічного процесу нанесення функціональних покриттів сплавом олово—нікель необхідного та постійного складу замість золотого на корпуси напівпровідникових приладів й інтегральних схем.

Покриття сплавом олово—нікель наносили з полілігандного амонійно-хлоридно-фторидного комплексного електроліту з добавкою та без добавки поверхнево-активної органічної речовини (ПАОР) ОС-20 (моноалкілові ефіри поліетиленгліколю на основі первинних жирних кислот  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$ , де  $n=18$  (марка А), 14–18 (марка Б) або 16–18 (марка В;  $m=20$ ), в якому роль ліганду для іонів олова (II) відіграють фторид-іони, а для іонів нікелю (II) іони амонію.

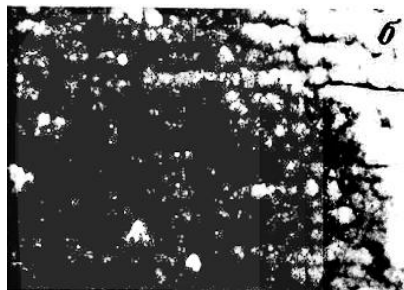
*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.* Покриття сплавом олово—нікель осаджували на мідну, нікелеву фольгу та ковар поверхнею  $1.5 \times 2.5 \text{ см}^2$  з амонійно-хлоридно-фторидного електроліту складу,  $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ : хлорид олова (II) — 40–50; хлорид нікелю (II) — 250–300; фторид амонію — 35–40; фторид натрію — 25–30; ПАОР ОС-20 — 2–5, а також з електроліту без добавки ОС-20 при густині постійного струму  $0.5\text{--}2.0 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$  та температурі 50–80 °С. В якості анода використовували графіт. Електроліт готували з реактивів марки ч.д.а. Поверхню зразків перед нанесенням сплаву олово—нікель знежирювали, травили, активували, промивали в дистильованій воді.

Зразки зважували на аналітичних терезах

ВЛА-200 М. Електронно-мікроскопічні дослідження проводили за допомогою мікроскопа Superprobe-733 (JEOL, Японія) з рентгенівським мікроаналізатором при прискорюючій напрузі 25 кВ. Покриття ковара сплавами олово—нікель випробовували на корозійну стійкість в атмосферних умовах, 10 %-х розчинах соляної та сірчаної кислот. Здатність покриття до ультразвукової розварки перевіряли на установці ДВ-10-833.

Встановлено, що визначальним чинником для нанесення покриттів необхідного складу є температура електроліту. При 40 °С осаджуються грубокристалічні покриття, в яких частка олова складає 99,8 мас. Підвищення температури електроліту до 65–80 °С (без добавки ПАОР ОС-20 або при вмісті його в електроліті 2–5 г·л<sup>-1</sup>) приводить до збільшення вмісту нікелю в сплаві до 30–35 мас. Покриттям притаманна дрібнокристалічна структура та блиск.

Мікрофотографії структури поверхні покриттів сплавом олово—нікель, отриманих з амонійно-хлоридно-фторидного електроліту в присутності ПАОР ОС-20 (а) та без добавки ОС-20 (б) при густині струму 0,75 А·дм<sup>-2</sup> і температурі 40 (а) та 70 °С (б) представлені на рисунку.



Мікроструктура поверхні покриттів сплавом олово—нікель, отриманих з амонійно-хлоридно-фторидного електроліту в присутності ПАОР ОС-20 (а) та без добавки ОС-20 (б). Збільшення у 1500 (а) і 4000 (б) разів.

Відхилення співвідношення основних компонентів електроліту від заданого практично не впливає на склад сплаву олово—нікель. Зменшення концентрації іонів олова (II) або нікелю (II) в електроліті різко знижує катодний вихід сплаву олово—нікель за струмом. Густина струму практично мало впливає на склад сплаву олово—нікель, однак суттєво впливає на його функціональні властивості, особливо на внутрішні напруження. Вихід сплаву олово—нікель за струмом складає 95–99 %; швидкість осадження сплаву при

густині струму 1,0 А·дм<sup>-2</sup> становить 20 мкм·год<sup>-1</sup>.

Збільшення вмісту в електроліті фторидів амонію та натрію приводить до підвищення стійкості (міцності) фторидних і фторидно-хлоридних комплексів олова (II) SnF<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SnF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>2-</sup> і, відповідно, до збільшення концентрації нікелю в сплаві. Виявлено, що природа катіона фториду практично не впливає на склад сплаву олово—нікель, але визначає фізико-механічні, хімічні та функціональні властивості покриттів. Так, з досліджуваного електроліту, що містить тільки фторид амонію, осаджуються блискучі й крихкі покриття, а з електроліту, що містить фторид натрію, — матові покриття підвищеної пластичності. При одночасній присутності в електроліті фторидів амонію та натрію отримують, як правило, дрібнокристалічні пластичні покриття з блиском, в яких частка олова складає 65, а нікелю — 35 мас. Введення в електроліт ПАОР ОС-20, сульфатів олова (II) та нікелю (II) приводить також до зменшення крихкості покриттів сплавом олово—нікель.

Експериментально встановлено, що для одержання блискучих покриттів сплавом олово—нікель потрібна постійна фільтрація електроліту, оскільки електролітична ванна дуже чутлива до забруднень, наприклад, іонами важких металів (свинець, кадмій, мідь, залізо, сурма та інші), маслами, жирами, різними органічними сполуками.

З метою зменшення внутрішніх напружень, крихкості покриттів сплавом олово—нікель, для придання їм пластичності та блиску в амонійно-хлоридно-фторидний електроліт вводять також *n*-феніл-, 8-хінолін- та *o*-оксибензойну сульфокислоти, ді-2-диметиламіно-5-піридинметан, желатин, сульфати олова (II), нікелю (II) та інші добавки [5–8].

Пластичність покриттів сплавами олово—нікель відіграє важливу роль, оскільки її зменшення приводить до збільшення крихкості контрольних виводів у процесі паяння або ультразвукової зварки і вірогідності облому їх в процесі монтажу інтегральних схем.

Показано, що покриття сплавами олово—нікель, вміст олова в якому перевищує 70 мас., не відповідають по своїм функціональним вла-

ствоям ряду технологічних вимог, які пред'являються до покриттів, що використовуються при виготовленні напівпровідникових приладів і інтегральних схем. Дані про функціональні властивості сплавів олово—нікель дозволяють зробити деякі припущення про можливі причини відмов, що виникають у процесі монтажу та експлуатації напівпровідникових приладів і інтегральних схем. Однією з таких причин є невідповідність складу сплаву, який одержують у процесі електролізу, технічним вимогам, що може бути обумовлено відхиленням умов електроосадження сплаву олово—нікель від необхідного режиму.

У процесі монтажу напівпровідникових приладів при паянні або ультразвуковій зварці має місце локальне підвищення температури до 300 °С. При цьому зростає вірогідність розпаду перенасиченого твердого розчину з виділенням чистого олова. Температура перетворення однофазного сплаву олово—нікель знижується зі збільшенням вмісту олова в сплаві і становить всього 100 °С для сплаву, в якому вміст олова складає 70 % мас. [9]. Це може бути причиною розшарування покриття в процесі монтажу напівпровідникових приладів й інтегральних схем. Утворення двофазної структури обумовлює зміну фізико-механічних, хімічних та функціональних властивостей покриття та приводить до підвищення твердості та міцності сплаву олово—нікель і супроводжується зменшенням його пластичності. При цьому збільшується крихкість покриття і виникає вірогідність облому контрольних виводів у процесі паяння або ультразвукової розварки.

Враховуючи сказане вище, можна стверджувати, що сплав олово—нікель з вмістом олова 65 і нікелю 35 % мас. є найбільш перспективним для застосування в мікроелектроніці. Випробування електролітичних покриттів кова-ра сплавами олово—нікель на міцність мікрозварного з'єднання з алюмінієвим дротом діаметром 30 мкм показали, що якнайкращі фізико-хімічні властивості має покриття завтовшки 3–4 мкм. Середнє зусилля руйнування мікрозварного з'єднання, одержаного методом точкової ультразвукової розварки, складає 6.1–9.4 г при коефіцієнті варіації 22.5 %.

Отримані результати свідчать, що необхідно чітко дотримуватись параметрів та режиму

електроосадження сплаву олово—нікель: співвідношення концентрацій компонентів електроліту, густини струму та температури. Потрібно також контролювати склад сплаву, проводити якісну оцінку стану поверхонь зварюваних або паяних деталей і вносити відповідні уточнення в режими технологічних процесів утворення між'єднань.

Запропонований спосіб виготовлення напівпровідникових приладів і інтегральних схем має ряд переваг у порівнянні з відповідним прототипом: по-перше, скорочується час підготовки поверхні кова-ра під покриття; по-друге, спрощується процес нанесення корозійностійких функціональних покриттів сплавом олово—нікель, оскільки замість двошарового покриття наноситься одношарове; по-третє, дає можливість зменшити товщину захисного покриття в 2–2.5 рази і, відповідно, його вартість.

*ВИСНОВКИ.* Запропоновано оптимальний склад полілігандного амонійно-хлоридно-фторидного електроліту та режим електролізу для отримання функціональних покриттів сплавом олово—нікель на корпуси інтегральних схем замість золотого.

Досліджено вплив іонного складу електроліту без добавок, а також у присутності ПАОР ОС-20 і режиму електролізу на структуру та фізико-хімічні властивості покриттів сплавом олово—нікель. Вони дрібнокристалічні, практично безпористі, мають добру адгезію до основи (кова-ру), підвищені мікротвердість і пластичність, високу відбивну здатність, зносостійкість і корозійну стійкість до агресивних середовищ. Покриття не взаємодіють з маслами, мають більш високий перехідний опір, ніж срібні, і не змінюють його при експлуатації.

Найбільш перспективними для використання в мікроелектроніці є електролітичні покриття сплавом олово—нікель з вмістом олова 65 і нікелю — 35 % мас. Функціональні властивості покриттів олово—нікель обумовлюють їх придатність до точкової ультразвукової розварки з алюмінієвим дротом і надійність у процесі герметизації та експлуатації напівпровідникових приладів й інтегральних схем.

*РЕЗЮМЕ.* Предложен оптимальный состав полилигандного аммонийно-хлоридно-фторидного электролита и режим электролиза для получения функ-

циональных покрытий сплавом олово—никель. Наиболее перспективным для применения в микроэлектронике взамен золотого покрытия является сплав олово—никель с содержанием олова 65 и никеля 35 % мас. Показано, что полученные покрытия пригодны к пайке при использовании низкотемпературных припоев и бескислотных флюсов и к точечной ультразвуковой сварке.

**SUMMARY.** The optimal composition of a polyli-gand ammonium-chloride-fluoride electrolyte and electrolysis conditions for the deposition of functional tin-nickel coatings are proposed. Tin-nickel alloy with tin content of 65 wt % and nickel content of 35 wt % has the greatest promise in microelectronics. It has been shown that the obtained coatings are suitable for soldering using low-temperature solders and acid-free fluxes and for ultrasonic spot welding.

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

## ЛІТЕРАТУРА

1. *Hadsoun J., Pacero S., Scrosati B.* // J. Power Sourc. -2006. -**160**, № 2. -P. 1336—1341.
2. *Huang L., Wei H.B., Ke F-Sh. et al.* // J. Electrochem. Acta. - 2009. -**54**. -P. 2693—2698.
3. *Hansen M., Anderko K.* Constitution of binary alloys. -New York: McGraw-hill book company, 1958. -Vol. 2.
4. *Elliott R.P.* Constitution of binary alloys first supplement. -New York: McGraw-hill book company, 1968. -Vol. 2.
5. *A.c.310951, CCCP. МКИ С 23b 5/38.* -Опубл. 26.03.1971.
6. *A.c. 314819, CCCP. МКИ С 23b 5/38.* -Опубл. 26.03.1971.
7. *A.c. 570661, CCCP. МКИ С 25D 3/60.* -Опубл. 12.11.1975.
8. *A.c. 808563, CCCP. МКИ С 25D 3/60.* -Опубл. 28.05.1979.
9. *Enomoto H., Fujiwara Y., Izaki M. et al.* // J. Metal. Finish. Soc. Japan. -1982. -**33**, № 8. -P. 369—374.

Надійшла 01.04.2015