

**Глазунова Е.А.,
 Попов А.Н.,
 Тютин К.М.**

Электроосаждение блестящих покрытий сплавом олово-свинец из фторборатного электролита

При изготовлении печатных плат и паяемых элементов радиоэлектронной аппаратуры покрытия должны иметь повышенную коррозионную стойкость, хороший декоративный вид, способность к пайке в течение 18 мес и более, равномерное распределение по толщине и составу на поверхности детали.

Указанным выше требованиям отвечают электролиты, разработанные на кафедре электрохимии МХТИ им. Д.И. Менделеева, к ним относятся электролиты с новыми блескообразующими композициями Станекс ЗНЗ, МХТИ М-4, Алсок [1-3]. Однако, отвечая требованиям промышленности, эти электролиты имеют и ряд недостатков: в них слишком высоко содержание тетрафторборной (ФБ) кислоты (300-350 г/л), они сложны в управлении и корректировке, а синтез блескообразующих композиций малопроизводителен.

Нами проведен синтез новых блескообразующих добавок типа Е, при сочетании слабо и сильно ингибирующих органических соединений. Критерием оценки этой блескообразующей композиции были: постоянство состава сплава, диапазон допустимых плотностей тока, длительность работы электролита с различными партиями добавки без корректировки и с корректировкой, химическая стабильность электролита, простота синтеза блескообразующей композиции из доступных и недефицитных компонентов.

В предварительных опытах были выбраны интервалы варьирования. опыты проводили в стандартном ФБ-электролите следующего состава (г/л): $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ - 60, $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ - 25, HBF_4 - 150, H_3BO_3 - 25, ОС-20 - 20, формальдегид (37%) - 20 мл/л, добавка 2-10 мл/л, температура - 22°, перемешивание.

С целью нахождения оптимального состава слабокислого ФБ-электролита для осаждения блестящих покрытий сплавом олово - свинец заданного состава, обеспечивающих паяемость, был использован метод математического планирования эксперимента. опыты проводили в соответствии с ортогональной матрицей планирования 2^k , где в качестве независимых переменных ($k=3$) были выбраны концентрации

солей свинца (X_1) и олова (X_2), и катодная плотность тока (X_3). Параметры оптимизации: Y_1 - процентное содержание свинца в сплаве, Y_2 - выход на току, %.

	$x_1, \text{г/л}$	$x_2, \text{г/л}$	$x_3, \text{А/дм}^2$
ΔZ	10	20	6
Z_0	20	40	8

Примечание. ΔZ - интервал варьирования переменной; Z_0 - центр плана (нулевой уровень) .

Расчеты матриц проводили с помощью ЭВМ ЕС «Электроника». Значимость коэффициентов в полученных уравнениях регрессии оценивали по критерию Стьюдента, а адекватность - по критерию Фишера.

Уравнение, выражающее зависимость состава сплава от концентрации соли свинца и соли олова в безразмерном виде, имеет вид

$$Y_1 = 33,312 + 12,987X_1 - 7,2113X_2.$$

Из уравнения видно, что плотность тока в границах интервала варьирования не влияет на состав сплава; концентрация соли свинца увеличивает, а соли олова уменьшает содержание свинца в сплаве. Зависимость состава сплава от концентраций солей свинца и олова выражается уравнением (в натуральном виде)

$$\% \text{Pb} = 21,760 + 1,2987 Z_1 - 0,36057 Z_2.$$

Согласно этому уравнению оптимальным для получения покрытий с содержанием свинца $40 \pm 2\%$ (рис. 1, а, б) оказался электролит (г/л): $\text{Pb}(\text{BF}_4)_4$ - 20; $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ - 24; HBF_4 - 150; H_3BO_3 - 20; ОС-20 - 20; формальдегид (37%) водный раствор - 20 мл/л; Е-1 - 10 мл/л.

Уравнение зависимости выхода по току от катодной плотности тока, в безразмерном виде представлено ниже:

$$Y_2 = 48,978 - 28,718 X_3.$$

Из уравнения видно, что на состав сплава в интервале варьирования влияет только катодная плотность

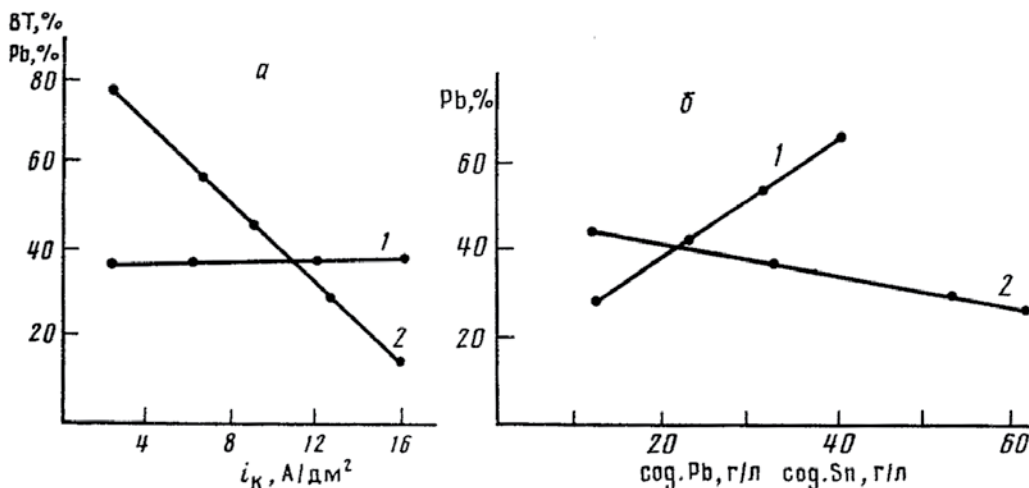


Рис. 1. Зависимости: а состава сплава (1) к выхода по току (2) от катодной плотности тока из оптимального электролита; б - состава сплава от содержания солей свинца (1) и олова (2)

тока, с повышением которой выход по току уменьшается.

В натуральном виде:

$$\text{ВТ}/\% = 87,269 - 4,7864 Z_3.$$

Для оценки электрохимического поведения блестящей добавки Е-1 и ее влияния на кинетику электроосаждения сплава олово - свинец был использован метод поляризационных измерений. Поляризационные кривые снимали на потенциостате ПИ-50-1-1 с двухкоординатным регистрирующим прибором ПДА-1, скорость развертки 5 10⁻³ В/с. Электрод сравнения насыщенный хлоридсеребряный, рабочий - торец цилиндра из сплава олово - свинец, залитого в эпоксидную смолу; вспомогательным электродом служила платиновая проволока.

На рис. 2 представлены катодные поляризационные кривые, снятые при осаждении сплава олово - свинец с добавками ПАВ ОС-20 из оптимального электролита. При сопоставлении поляризационных кривых для сплавов олово - свинец и олово - висмут, полученных из электролитов с блестящими добавками Алсок и Станекс ЗНЗ видно, что в присутствии добавки Е-1 сплав выделяется при более положительных потенциалах и предельный адсорбционный ток в некоторых областях выше. Это является следствием более слабого ингибирующего действия блестящей композиции, что принципиально отличает так называемые слабоингибирующие блестящие добавки. Невысокая ингибирующая способность композиции позволяет получать покрытие сплава олово - свинец с высоким выходом по току до 80-90%.

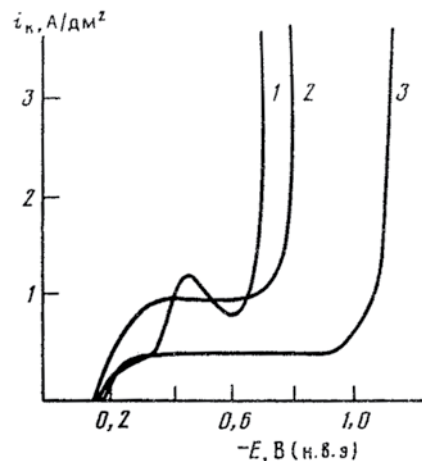


Рис. 2. Катодные потенциодинамические кривые при осаждении блестящих сплавов олово - свинец, снятые в растворах (г/л): 1 - $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ - 20; $(\text{BF}_4)_2$ - 24; HBF_4 - 150; H_3BO_3 - 20; ОС-20 - 20; формалин - 20 мл/л; Е-1 - 10 мл/л. 2 - SnSO_4 - 20-25; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,5; H_2SO_4 - 100. ОС-20 - 20, Алсок-10; формалин - 20 мл/л. 3 - SnSO_4 - 20; $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,5; H_2SO_4 - 100, ОС-20 - 20; Станекс ЗНЗ 10; формалин - 20 мл/л

Химическая стабильность электролита с добавкой Е-1 - больше года, составляет 1020 А • ч/л. Электролит легко корректируется, причем первая корректировка требуется после пропускания 60 А • ч/л. Способность к пайке полностью отвечает требованиям ГОСТа.

Рассеивающую способность (РС) по току и по металлу измеряли в щелевой ячейке Молера [4] с разбор-

ным пятисекционным катодом. Величину РС рассчитывали по формуле Начинова-Кудрявцева [5], установили, что РС_Т равна 35% при i_k 3 А/дм², РС_М - 50% при i_k 3 А/дм².

Литература:

1. Прикладная электрохимия. Учеб. для вузов / Под ред. Томилова А.П. 3-е изд. М.: Химия. 1984. С. 294.
2. Кудрявцев В.Н., Тютин К.М., Попов А.Н., Максименко С.А. // Тез. докл. на конгрессе SURFIN'90, США, 1990. Т. 1, С. 611.
3. Рехамния Р., Попов А.Л., Тютин К.М. // Защита металлов. 1986. Т. 22. №6. С. 986.
4. Mohler IB. // Metal Finishing. 1972. V. 701 42. P. 38.
5. Кузнецов В.П., Начинов Г.П., Кудрявцев Н.Т. // Новейшие достижения в области электрохимической обработки поверхности металлов: Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. Вып. 95. М.: 1977. С. 12.