

05

Исследование гальванических покрытий AuNi и AuCo методом склерометрии

© А.Р. Шугуров, А.В. Панин, Е.В. Шестериков

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск
НПФ „Микран“, Томск
E-mail: shugurov@ispms.tsc.ru

Поступило в Редакцию 4 октября 2010 г.

Методами склерометрии и атомно-силовой микроскопии исследованы механизмы износа гальванических покрытий AuNi и AuCo. Показано, что царапание при малых нагрузках может использоваться для сравнительного анализа износостойкости при абразивном износе металлических покрытий. Установлено, что развитый рельеф поверхности, обусловленный формированием агломератов зерен, обеспечивает более высокую износостойкость покрытий AuCo по сравнению с гладкой поверхностью покрытий AuNi за счет диссипации упругой энергии контактного взаимодействия индентора с поверхностью образца.

Долговременные параметры современных коаксиальных радиочастотных соединителей в значительной степени определяются составом и свойствами покрытий наружных и внутренних проводников [1]. Наряду с низким контактным сопротивлением, высокой коррозионной и температурной стойкостью, хорошей паяемостью, экологичностью и др., важной характеристикой металлических покрытий является их высокая износостойкость, поскольку в процессе эксплуатации соединители испытывают многократные циклы соединения-рассоединения. В настоящее время в СВЧ-электронике широко используются гальванические покрытия на основе сплавов AuNi и AuCo. Добавление никеля и кобальта позволяет повысить твердость и износостойкость данных покрытий по сравнению с чистым золотом, однако их трибологические свойства существенно зависят от структуры покрытия, материала и толщины промежуточного подслоя между покрытием и подложкой и др. [2,3].

Метод склерометрии (скретч-тест), традиционно используемый для определения твердости, а также адгезионных характеристик тонких пленок и покрытий, в сочетании с методикой многопроходного цара-

пания может применяться для исследования процесса их абразивного изнашивания [4,5]. Это обусловлено тем, что механизмы деформации и разрушения, которые приводят к повреждению покрытий при царапании и при абразивном износе, носят аналогичный характер. В данной работе с использованием наноскретч-тестера проведено исследование износостойкости гальванических покрытий AuNi и AuCo с промежуточными подслоями Ni и NiB.

В качестве подложек использовали пластины из бериллиевой бронзы БрБ2. Перед нанесением покрытий на подложку электролитическим способом осаждали слои Ni и NiB толщиной $1\ \mu\text{m}$. Затем из раствора дицианоаурата $\text{KAu}(\text{CN})_2$, лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ и KOH с добавлением солей NiSO_4 или CoSO_4 наносили покрытия AuNi и AuCo соответственно. Толщина покрытий составляла $1.5\ \mu\text{m}$.

Топографию поверхности образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии с помощью прибора Solver HV в контактном режиме. Химический состав покрытий контролировали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на установке Quanta 200 3D.

Измерение механических характеристик образцов и их скретч-тестирование проводили с использованием нанотестера Nanotest. Твердость и модуль упругости определяли методом наноиндентирования с использованием пирамидки Берковича в диапазоне приложенных нагрузок от 1 до 50 mN. При проведении скретч-тестов использовался конический индентор, который перемещался вдоль поверхности образца со скоростью $10\ \mu\text{m/s}$. Путь перемещения индентора составлял $800\ \mu\text{m}$, а максимальная нагрузка, приложенная нормально к индентору, — 50, 100 и 200 mN. При этом в течение первых $200\ \mu\text{m}$ происходило сканирование профиля поверхности образца с приложенной нагрузкой 0.1 mN. Затем нагрузка на индентор постепенно увеличивалась и достигала максимального значения на участке профиля длиной $400\ \mu\text{m}$. Последние $200\ \mu\text{m}$ царапание поверхности происходило с максимальной приложенной нагрузкой. После царапания на поверхности образцов отсутствовали области адгезионного либо когезионного отслаивания. Таким образом, максимальная приложенная нагрузка оставалась меньше критической величины, приводящей к разрушению покрытий.

Все исследованные гальванические покрытия AuNi и AuCo имеют близкие значения твердости и размера зерна (см. таблицу). При этом покрытие AuNi независимо от материала промежуточного подслоя

Среднеквадратичная шероховатость поверхности (R_q), средний размер зерна (d), твердость (H), модуль упругости (E) и величина упругого восстановления образцов после царапания с максимальной нагрузкой 50 (R_{50}) и 200 mN (R_{200})

Образец	R_q , nm	d , nm	H , GPa	E , GPa	R_{50} , %	R_{200} , %
Ni	89	80	3.4 ± 0.3	197 ± 8	78	47
NiB	63	100	6.7 ± 0.3	183 ± 5	82	65
AuNi/Ni	51	50	2.1 ± 0.3	102 ± 5	56	44
Au–98 at.%, Ni–2 at.%						
AuNi/NiB	71	70	2.1 ± 0.2	100 ± 6	51	43
Au–98 at.%, Ni–2 at.%						
AuCo/Ni	89	60	2.3 ± 0.2	89 ± 7	69	48
Au–98 at.%, Co–2 at.%						

характеризуется однородной зеренной структурой и гладкой поверхностью, а в покрытии AuCo зерна объединяются в крупные агломераты с латеральными размерами $3\text{--}5\ \mu\text{m}$ и высотой $150\text{--}200\ \text{nm}$. Модуль упругости покрытий AuCo несколько меньше, чем у покрытий AuNi.

Из анализа зависимости глубины царапин от числа проходов видно, что при максимальной нагрузке на индентор 50 mN покрытие AuCo характеризуется существенно большей износостойкостью, чем AuNi, в то время как при увеличении нагрузки до 200 mN данные покрытия обладают примерно одинаковым сопротивлением износу (рис. 1). В процессе скретч-тестирования в покрытии развиваются сжимающие напряжения под индентором и впереди него и растягивающие напряжения позади индентора [6]. Под действием данных напряжений покрытие в зоне контакта испытывает упругопластическую деформацию, причем доля пластической деформации возрастает с увеличением приложенной нагрузки. Более высокая износостойкость покрытия AuCo при малых нагрузках (до 50 mN) обусловлена его большим упругим восстановлением по сравнению с AuNi (см. таблицу). При царапании индентор проникает в покрытие AuCo на глубину 250 nm, однако остаточная глубина царапины составляет всего 75 nm. Таким образом, пластическая деформация данного покрытия не превы-

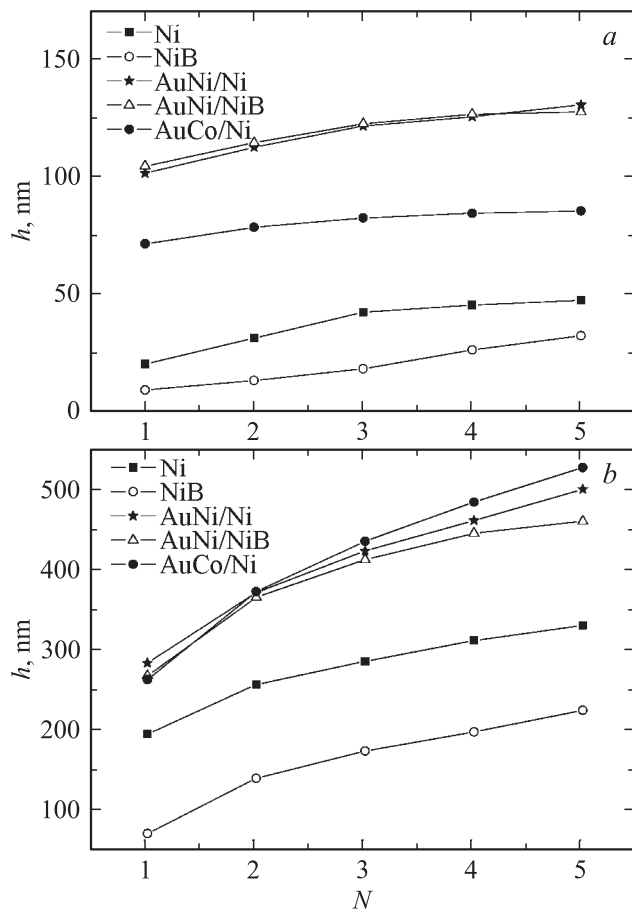


Рис. 1. Зависимость остаточной глубины царапин (h) на поверхности исследованных покрытий от числа проходов (N) при максимальной нагрузке 50 (a) и 200 mN (b).

шает 30%. По-видимому, наличие системы агломератов зерен играет роль демпфера при перемещении индентора, обуславливая рассеяние энергии контактного взаимодействия за счет их упругой деформации сжатия и изгиба. В процессе испытаний пластическая деформация

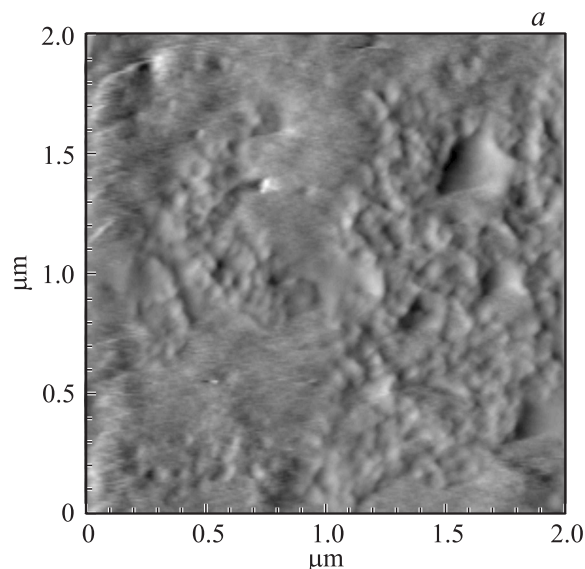


Рис. 2. АСМ-изображения рельефа царапин на поверхности покрытий AuCo/Ni (*a*), AuNi/Ni (*b*) и AuNi/NiB (*c*) после 5 проходов индентора при максимальной нагрузке 50 mN.

вызывает лишь сглаживание агломератов зерен на поверхности покрытия AuCo, в результате чего их высота уменьшается в 2–3 раза (рис. 2, *a*).

В покрытиях AuNi, характеризующихся более гладкой поверхностью, доля пластической деформации при царапании с нагрузкой до 50 mN достигает почти 50%. Интенсивное пластическое деформирование разрушает структуру поверхностного слоя покрытия. Происходят смещение зерен и частичное нарушение сцепления между ними. При повторных проходах это приводит к ослаблению и разрыхлению структуры покрытий, в результате чего на поверхности AuNi наблюдаются образование и коалесценция микропор, поперечный размер которых достигает 100 nm (рис. 2, *b*). Наряду с этим в процессе царапания интенсивно образуются фрагменты износа, которые претерпевают вторичное взаимодействие с поверхностью трения. Частицы износа, размазанные

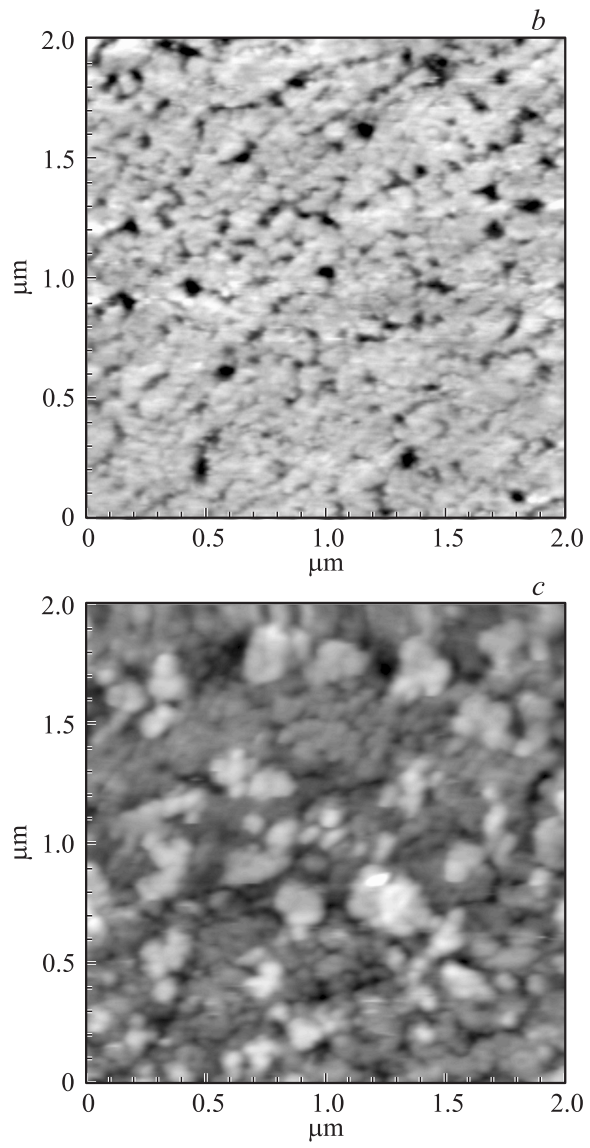


Рис. 2 (продолжение).

по поверхности царапины, характеризуются поперечным размером 150–300 nm и высотой 3–5 nm (рис. 2, *c*).

Повышение максимальной нагрузки до 100 mN приводит к существенному уменьшению размеров и количества микропор внутри царапин. Наконец, при увеличении максимальной нагрузки на индентор до 200 mN образовавшаяся царапина имеет ярко выраженный деформационный рельеф при отсутствии частиц износа, микропор и трещин. Поскольку при данной нагрузке индентор внедряется на глубину до 800 nm, то при перемещении он оттесняет материал покрытия перед собой и в стороны, образуя навалы, а также сминает его под собой в зоне контакта. В результате основным механизмом износа во всех исследованных покрытиях становится „пропахивание“ поверхности [6]. Таким образом, скретч-тестирование при нагрузке 200 mN не позволяет получить информацию об износостойкости покрытий.

Влияние материала промежуточного подслоя на результаты скретч-тестирования проявляется только при больших нагрузках и возрастает с увеличением числа проходов (рис. 1, *b*). Поскольку при нагрузке 200 mN глубина проникновения индентора достаточно велика, то в этих условиях промежуточный подслоя также вовлекается в процесс деформации. В результате более высокая твердость подслоя NiB обуславливает меньшую глубину царапин по сравнению с покрытиями, нанесенными на подслоя Ni.

Проведенные исследования показали, что царапание при малых нагрузках может использоваться для сравнения износостойкости гальванических покрытий радиочастотных соединителей. Несмотря на то что данный метод не дает количественной информации о скорости износа, он является эффективным для выявления механизмов накопления повреждений при абразивном износе.

В работе установлено, что наличие агломератов зерен обеспечивает более высокую износостойкость покрытий AuCo по сравнению с AuNi за счет диссипации упругой энергии контактного взаимодействия индентора с поверхностью образца. Материал промежуточного подслоя оказывает влияние лишь при больших нагрузках, когда царапание покрытия происходит по механизму „пропахивания“ и не может рассматриваться как аналог абразивного изнашивания.

Работа выполнена при поддержке СО РАН (проект III.20.1.1) и РФФИ (грант № 10-08-01213-а).

Исследование химического состава гальванических покрытий проводили с использованием оборудования Томского материаловедческого центра коллективного пользования (ТМЦКП).

Список литературы

- [1] Джуринский К.Б. Миниатюрные коаксиальные радиокомпоненты для микроэлектроники СВЧ. М.: Техносфера, 2006. 216 с.
- [2] Лапина Л.Н., Попова Г.Е., Трубачева Г.А. Применение электролитических сплавов на основе золота в технологии изготовления изделий электронной техники / Обзоры по электронной технике. ЦНИИ „Электроника“, 1982. 44 с.
- [3] Christie I.R., Cameron B.P. // *Gold Bull.* 1994. V. 27. P. 12.
- [4] Bull S.J. // *Wear.* 1999. V. 233–235. P. 412.
- [5] Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009. 312 с.
- [6] Holmberg K., Laukkanen A., Ronkainen H., Wallin K., Varjus S., Koskinen J. // *Surf. Coat. Technol.* 2006. V. 200. P. 3793.