

酸性氯化物型化学镀锡的增厚工艺研究

田文增, 陈白珍, 何新快, 廖 舟

(中南大学 冶金科学与工程学院 长沙, 410083)

摘 要: 对酸性氯化物型化学镀锡的增厚工艺进行了研究。讨论了镀液中 Sn^{2+} 浓度、 NaH_2PO_2 浓度、 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 含量及络合剂B等组分对化学镀沉积速度的影响,并提出了最佳的工艺条件;同时,利用扫描电镜(SEM)和电子能谱(EDS)对镀层表面形貌和镀层成分进行了分析。结果表明:在一定工艺条件下可获得厚度为 $7.5\ \mu\text{m}$ 左右的银白色无光化学镀锡层,镀层表面晶粒大小均匀细致,镀层含锡量为95.6%质量分数。

关键词: 化学镀; 镀锡; 沉积速度

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2005)06-0041-04

Studies on Incrassate Technology of the Electroless Tin Plating in Acid Chloride System

TIAN Wen-zeng, CHEN Bai-zhen, HE Xin-kuai, LIAO Zhou

(Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The incrassate technology of electroless tin plating in chloride system was studied in this paper. The effect of components concentration on deposition rate were studied, such as Sn^{2+} , NaH_2PO_2 , $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, complex B, and the optimized technology were presented. Besides, the SEM and EDS analyses of surface morphology and deposition layer's composition were also made. The results showed that the tin deposition coating was silvery white, about $7.5\ \mu\text{m}$ thick, having fine and compact grains, and containing 95.6% of $w(\text{Sn})$.

Key words: electroless plating; tin plating; deposition rate

0 引 言

镀锡层作为可焊性镀层已广泛地应用于铜和铜合金为基体的电子元器件和半导体封装等电子行业中^[1-7]。近年来,由于铅带来的污染日益严重,作为可焊性镀层的锡铅合金其应用受到越来越多的限制。而无铅可焊性锡基合金镀覆技术在发达国家也才处于中试阶段,因此在一般的电子元器件上,镀锡依然是首选的可焊性镀层。

与目前工业上广泛应用的电镀相比,化学镀工艺具有良好的分散能力和深镀能力,而且不受工件几何形状的限制,能解决电镀所无法解决的某些难题^[6,7]。由于化学镀锡在电子工业中的应用前景广阔,因此其受到了人们的日益重视并得到了一定的应用^[8,9]。然而,当前的氯化物型化学镀锡多为置换镀锡(浸镀)沉积速度慢,镀层厚度为 $0.5\sim 1.5\ \mu\text{m}$,镀层比较薄,其广泛地应用受到了一定的限制。文

中就如何提高化学镀锡厚度这一问题进行研究。

1 试 验

试验材料为薄纯铜片(30 mm×20 mm)。

1.1 工艺流程

试样(铜片)→镀前预处理(除油、活化或抛光)→弱腐蚀→去离子水洗→化学镀→水洗→镀后处理→检测。

1.2 镀液基本组成与工艺条件

$\text{SnCl}_2\cdot 2\ \text{H}_2\text{O}$ 10~40 g/L; HCl (36%) 40~50 mL; $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0~40 g/L; $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 30~100 g/L; 稳定剂A 20 g/L; 络合剂B 0~5 g/L; 加速剂 0~2.5 g/L; pH值 1.2; T 85 °C; t 5~40 min。

在以下的研究中,每次改变上述镀液组成和工艺操作条件中的一个参数,其他参数均为恒定值。

1.3 镀层厚度的测定

镀层厚度 Δh 采用下式计算:

收稿日期: 2005-09-28; 修回日期: 2005-10-26

作者简介: 田文增(1981-),男(汉),江南邓州人,硕士生。

$$\Delta h = \frac{(m' - m) \times 10^4}{2\rho s} \quad (\mu\text{m})$$

式中： m' —化学镀后的铜片质量/g； m —褪镀后的铜片质量/g； s —铜片的面积/cm²； ρ —7.29 g/cm³。

1.4 镀层形貌与镀层成分的检测

在日本电子公司 (Jeol) 的 JSM-6360LV 型号的扫描电子显微镜及其附带的电子能谱下观察镀层的表面形貌及镀层成分，电压 25 kV，放大倍数 5.00 kV。

2 结果与讨论

2.1 镀液组分对沉积速度的影响

2.1.1 SnCl₂·2H₂O对沉积速度的影响

氯化亚锡浓度的高低对沉积速度的影响规律如图 1。如图所示：当氯化亚锡含量小于 10 g/L 时，沉积速度很低；在 22 g/L 左右时，其沉积速度达到最大值，镀层洁白，细致。此后沉积速度开始下降，这可能是由于主盐含量过高后，溶液中活性离子过多，导致镀液分散能力下降，沉积速度降低，镀层结晶粗糙，外观发暗；另外二价锡离子过高，镀液在施镀过程中不稳定。因此，镀液中氯化亚锡的浓度以 20~25 g/L 为宜。

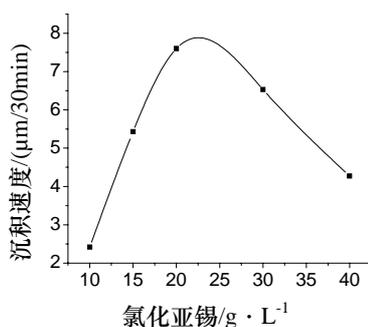
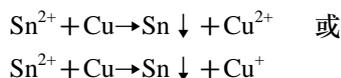


图 1 SnCl₂浓度对沉积速度的影响

Fig.1 Effect of SnCl₂ concentration on deposition rate

2.1.2 硫脲的作用及对沉积速度的影响

试验表明，化学镀锡置换阶段的化学反应为：



由于 $\varphi^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=0.337\text{V}$ ， $\varphi^\theta(\text{Cu}^+/\text{Cu})=0.512\text{V}$ ， $\varphi^\theta(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})=-0.136\text{V}$ ， Cu^{2+}/Cu ， Cu^+/Cu 这两个电对的标准电极电位都比 Sn^{2+}/Sn 的标准电极电位高出许

多，从热力学上分析，从铜上直接置换出镀液中的锡是不可能的，要实现此过程必须加入络合剂（电位调整剂）使其与铜离子形成稳定的配合物，大幅度降低铜的稳定电位。文中研究采用硫脲来降低铜的稳定电位。随着硫脲的浓度达到一定值时，铜的电位开始低于锡的电位，使初期的铜锡置换反应得以发生。

有人以饱和甘汞电极，测定了 14 % 的盐酸中硫脲对铜电位和锡电位的影响^[10]，如图 2 所示。随着硫脲的增加，铜电子对的电位逐渐变负，直至比锡电子对的电位更负。这便是化学镀锡置换阶段的动力。

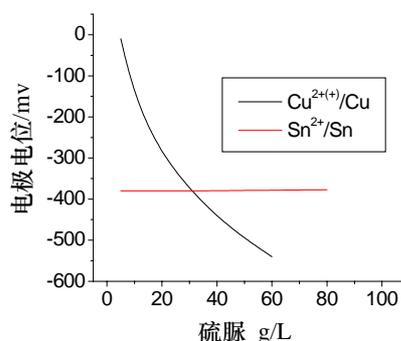


图 2 硫脲对铜电位和锡电位的影响

Fig.2 Effect of (NH₂)₂CS concentration on Stabilizing potential of Cu and Sn

图 3 为不同浓度的硫脲对沉积速度的影响。由图可见，随着硫脲浓度的提高，沉积速度加快，当硫脲浓度超过 70 g/L 时，沉积速度开始缓慢下降。这是由于高浓度时，硫脲会加大对 Sn²⁺ 的配位作用，势必会降低游离的 Sn²⁺ 的浓度，使它不易被还原，降低了沉积速度；而低浓度时，随着硫脲的增加，置换阶段的动力增加，故沉积速度加快。因此，镀液中硫脲的浓度以 70 g/L 为宜。

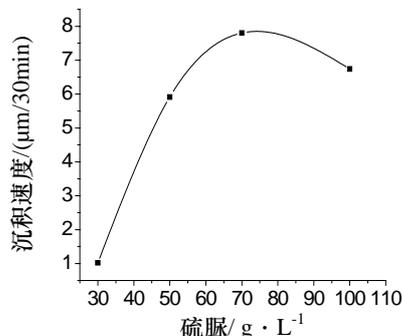


图 3 不同浓度的硫脲对沉积速度的影响

Fig.3 Effect of (NH₂)₂CS concentration on deposition rate

2.1.3 NaH_2PO_2 的作用及对沉积速度的影响

由于锡的析氢过电位高,自催化活性低,有关文献指出^[6,7],单独选用 NaH_2PO_2 、甲醛、 NaBH_4 等还原剂都不能实现锡的连续自催化沉积。然而,在本研究中通过加入适当的加速剂,发现 NaH_2PO_2 对反应动力学有积极促进作用,能明显地提高锡的化学沉积速度。除此之外, NaH_2PO_2 还能促进镀液有关组分溶解,对镀液起澄清的作用。图4为不同浓度的 NaH_2PO_2 对沉积速度的影响。

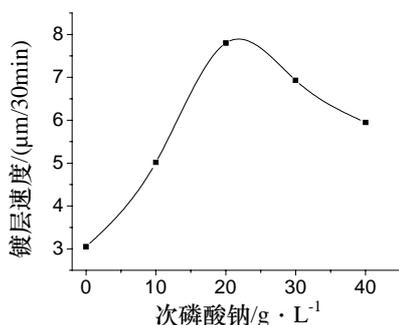


图4 NaH_2PO_2 的含量对沉积速度的影响

Fig.4 Effect of NaH_2PO_2 concentration on deposition rate

由图可见,在 NaH_2PO_2 浓度低的时候,沉积速度随着 NaH_2PO_2 浓度的增加而提高。当 NaH_2PO_2 的浓度超过20 g/L后,随着 NaH_2PO_2 的增加,沉积速度下降。因为还原剂过量时,容易引起 Sn^{2+} 在溶液或烧杯内壁上的还原,从而降低锡在铜上的沉积速度,另外镀层外观也开始变暗,晶粒粗糙。

2.1.4 络合剂B的作用及对沉积速度的影响

在化学镀锡的置换阶段,其镀层厚度仅为0.5 μm ,铜片被锡覆盖后铜便不再溶解下来。而在这一阶段溶解下来的铜离子也是很少的。络合剂B能和铜离子形成稳定的络合物,这样在置换阶段,加入适量的络合剂能促进铜的溶解。当络合剂的含量较高时,便会加大它与 Sn^{2+} 的络合作用,使锡离子电对的电极电位负移,降低锡的沉积速度。此外,络合剂B也有防止镀液中的 Sn^{2+} 被氧化,增强镀液稳定性的作用。图5为不同浓度的络合剂B对沉积速度的影响。

由图可以看出,随着络合剂B的加入,沉积速度先增加后下降。当络合剂的含量为3 g/L时是最合理的。

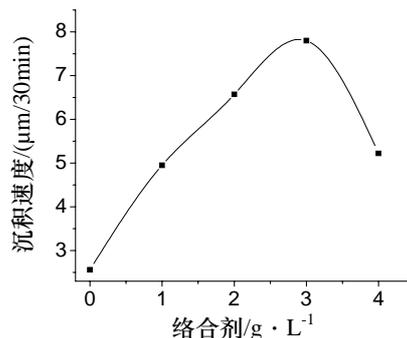


图5 络合剂B的含量对沉积速度的影响

Fig.5 Effect of complexing agent concentration on deposition rate

2.1.5 加速剂的作用及对沉积速度的影响

图6为不同含量加速剂对化学镀锡沉积速度的影响。如图所示,在镀液中加入重金属络合物型加速剂后,随着加速剂浓度的增加,镀层厚度先增加后又下降,并在2 g/L时出现极大值。关于这类加速剂加速作用的机理是:在表面活性剂作用下,这类物质吸附在铜片表面上,它们之中的中心原子带有 δ^+ ,在卤素原子的进攻下,次磷酸钠中磷原子和氢原子之间的键断裂,次磷酸钠易放出氢原子,溶液中的 Sn^{2+} 易得到电子而被还原沉积在铜上,这样沉积速度得到提高。

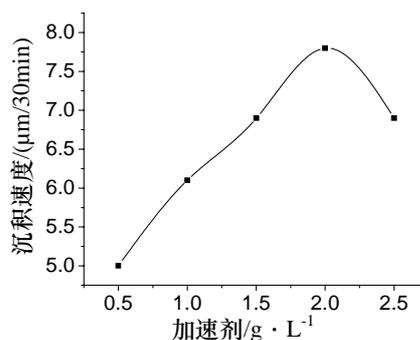


图6 加速剂含量对沉积速度的影响

Fig.6 Effect of accelerator concentration on deposition rate

2.1.6 时间对镀层厚度的影响

图7显示了化学镀时间与镀层厚度的关系。其中,除了时间按图7所示时间变化外,其他的参数均为单因素试验中的最佳值。由图7可以看出,随着时间的延长,镀层的沉积速度越来越慢;另外,随着镀层厚度的增加镀层表现质量也越来越粗糙。故各种因素综合考虑,30 min是比较合适的。

