片式电子元器件中无铅可焊镀层的研究*

张　尹，李基森，齐　坤，陈　玫，娄红涛
（广东风华高新科技集团有限公司，肇庆 526020）

摘　要：研究了对片式电子元器件以纯 Sn 镀层取代可焊性优异但环保性差的 Sn–Pb 镀层在生产过程中遇到的问题及解决途径。结果表明，Sn 镀层上的“晶须”是制约其使用的主要问题，通过镀覆中间层、控制 Sn 层厚度、选择减小镀层压应力的添加剂、采用甲基磺酸锡体系镀哑光 Sn 等措施能有效抑制“晶须”的产生，获得可焊性好、能满足片式电子元器件批量生产质量要求的无铅镀层。介绍了以预镀 Au、Pd 取代 Sn–Pb 镀层的进展。

关键词：无铅；锡镀层；片式元器件
中图分类号：TG174.441　　文献标识码：A　　文章编号：1007–9289(2005)02–0001–04

Study on Lead-free Weldable Coating of Chip Electronic Components

ZHANG Yin, LI Ji-sen, QI Kun, CHEN Mei, LOU Hong-tao
(Guangdong Feng Hua Advanced Technology (group)CO LTD, Zhaoqing 526020)

Abstract: The problems occurred in the replacement of Sn–Pb coating, which has excellent weldable but bad environmental protection performance, by the pure tin coating and their solutions were studied. The results showed that the whiskers formed on the tin coating was the main factor restricting its application. Adopting some methods, including electroplating middle coating, controlling tin coating thickness, selecting additive, which can reducing coating compressive stress, using tin methyl sulfonate system to electroplating dull tin coating and so on, the tin whiskers can be restrained effectively, and a better weldable lead-free coating, which can fulfill the needs of chip electronic components was obtained. Besides, the progress of previously plating Au and Pd replacing Sn–Pb coating was introduced as well.

Key words: lead-free; tin coating; chip component

0　引　言

人与自然相和谐的发展观，要求电子电器产品中禁用有害元素铅。欧盟经过近 10 年的讨论磋商，终于于 2003 年 2 月 13 日形成正式法律，颁布了“关于报废电子电器设备指令”（欧盟第 2002/96/EC 号指令，简称 WEEE）及“关于在电子电器设备中限制使用某些有害物质指令”（欧盟第 2002/95/EC 号指令，简称 RoHS）。规定 2006 年 7 月 1 日开始，在欧盟市场出售的电子电器设备中，禁止使用铅、汞、镉、六价铬和多溴联苯、多溴二苯醚阻燃剂等有害物质。这两项指令所涉及的范围很广，包括电子电器设备产品及其元器件、原材料等，基本覆盖了我国对欧盟出口的所有机电产品。另外，日本通商产业省也提出了与欧盟类似的法规，日本电子工业发展协会（JEIDA）已提出电子产品无铅化规划，并规定禁用铅的日期为自 2006 年 1 月 1 日起。我国的相应法规正在制定中。因此在电子电器行业研究和实施无铅化生产已迫在眉捷，是时代发展的新要求。文中分析了 Sn–Pb 镀层优越性，介绍了无铅镀层的研究情况，重点介绍了在片式电子元器件生产中以纯锡镀层取代锡–铅镀层的研究成果。

1　Sn–Pb 合金镀层是最佳可焊性镀层

所有的电子设备都是由电子元器件通过焊接组装而成。早期，这种组装是靠手工将有两条引脚的电子元器件一只一只地焊接而成。到了上世纪 80 年代，电子组装技术发生了重大变革，一种全自动化组装技术——表面贴装技术（Surface Mount

收稿日期：2004–02–21；修回日期：2005–03–14
基金项目：*国家“十五”“863”计划资助项目(2001AA32G030)
作者简介：张尹(1970–)，女(汉)，广东四会人，工程师。

Technology，简称 SMT）进入工业化。这种组装技术具有高组装密度、高性能和整机小型化的优点，这种变革大大促进了电子信息产业的发展。电子元器件也从有引线向无引线的适用于表面贴装技术要求的片式电子元器件方向发展。但是无论电子工业如何发展，其可焊性镀层没有太大的变化，除少数采用贵金属（Au、Pd 等）外，均采用电镀 Sn–Pb 合金。

长期以来，Sn–Pb 合金及其镀层以其优良性能被广泛应用于电子工业中，并在长期生产实践中形成了成熟的生产工艺和完善的性能评价体系。比如，不同含 Sn 量的 Sn–Pb 合金具有不同的用途，更可贵的是在电镀体系中可以用控制镀液中的 Sn/Pb 含量，来调控镀层中的 Sn 和 Pb 的比例，从而得到不同性能的合金镀层。甚至在镀纯 Sn 时，为了防止“ 晶须 ”的生长，也常加入 1 %的 Pb 成份。另外，在焊接时，相应的 Sn–Pb 合金焊膏熔点低，焊接性能好。迄今，很少有其它的合金可以替代，可见 Sn–Pb 合金是人们长期生产实践中情有独钟的可焊性镀层。

在 Sn–Pb 的电镀体系中，以往国内外电子元件采用氟硼酸盐溶液镀 Sn–Pb，含铅量为 10 %。但是，由于这一体系对环境的污染，加之随着片式叠层陶瓷电容器的发展，其瓷体中含有被氟硼酸盐腐蚀的成份，在国外已不采用氟硼酸盐体系用于片式元器件的电镀，而采用烷基磺酸盐体系镀 Sn–Pb。这一新体系成份简单，容易控制，工艺操作及控制均方便，镀液分散能力好，深度能力强，加之烷基磺酸不像氟硼酸对环境产生污染。因此，上世纪 80 年代中期，从国外引进片式元件生产线时，均同时引进了这一电镀体系的进口技术和材料。

进入 90 年代，片式元器件的生产量迅速增大，国内也开始重视对片式元件三层镀技术的研究[1~4]。虽然作者早在从事电刷镀溶液研究时，就发现了甲基磺酸盐作为主盐在高堆积碱铜和低氢脆镉的电刷镀镀液组成中，效果很好[5]。但是，由于当时国内不生产甲基磺酸，作者仅在实验室中小规模生产，供电刷镀溶液配制使用[6,7]。1996 年，作者接受国家“ 863 ”任务，开展片式元件三层镀镀液国产化的研究，开始了对甲基磺酸Sn–Pb电镀体系的研究[6,8,9]，2001 年将研究成果用于片式元件的生产中，成功地实现了产业化。

2 寻找可以代替铅的金属元素

近几十年来，全球电子电器工业呈现膨胀式发展，电子产品升级换代周期越来越短，它给人类带来了文明、方便和益处的同时，也给社会带来了堆积如山的电子垃圾。世界各国处理报废电子电器产品的负担越来越重，这些电子电器垃圾给全球生态环境造成了威胁，仅 1998 年欧盟地区回收处理的电子电器废料就达 600 多万吨。2001 年至 2002 年间，德国用于处理电子垃圾的支出就高达近 5 亿欧元。从这两项数据，就可以理解欧盟出台二项指令的迫切性。二项指令的实施将提高报废电子电器产品的回收，降低最终处理电子废料的数量，减少对环境的污染，提高对自然资源的利用率；迫使电子电器设备生产商加快环保绿色产品的研究、设计和产业化生产。铅经接触和呼吸被人体吸收后，会危害中枢和外周神经系统，是毒性很强的物质。由于它对人类健康的危害，已被列入禁止使用的有毒物质之一。这就是曾经为最佳可焊镀层而今不得不被废掉的原因。禁止用铅，电子工业要进入无铅时代，给人们带来了极大的技术困难和付出。但从环保而言，将给人类带来福音。

在此背景下，无铅可焊性镀层的研究成为可焊性电镀领域的热点。这方面的研究报道较多，主要以 Sn–Cu 合金、Sn–Bi 合金、Sn–In 合金和 Sn–Ag–Cu 合金为主。这些合金镀层性能和 Sn–Pb 相比，总体上说，还不及 Sn–Pb 合金镀层，性能对比结果见表 1。

从表中可以看出，目前所有替代 Pb 的金属元素与 Sn 组成的合金镀层，其可焊性能都比 Sn–Pb 差。再加之在实际应用中出现的问题很多，还有待于继续改进。如 Sn–Cu 合金镀层，虽然成本较低，但是由于 Cu 的存在，耐腐蚀性差，长期放置时铜易氧化变色，致使可焊性降低，而且在电镀槽内，阳极表面还会发生 Cu 的置换析出；Sn–Bi 合金镀层暂且不说使用中存在的问题，Bi 可能和铅一样对人类也是一种有害金属；Sn–Ag 合金镀层虽有较好的机械性能和抗晶须生长性能，但 Sn 与 Ag 在电镀时，析出电位差很大，镀液中必须添加有机络合剂，而且镀液的稳定性差，Ag 的含量难于控制等。因此，可以认为迄今尚没有一条能被广大用户所接受的工艺路线。

表 1 各种Sn系无铅合金镀层与Sn–Pb镀层的基本性能比较[10]

Table 1 The comparison of basic properties of lead-free alloy coating and Sn–Pb coating

合金镀层	Sn–Pb	Sn–Cu	Sn–Bi	Sn–Ag	纯 Sn
组成（合金中其它金属的含量 *w*/%）	10－40	0.5－2	2－5	2－4	
外观	良好	良好	一般	一般	良好
耐晶须性	良好	一般	一般	良好	差
可焊性	良好	一般	一般	一般	一般
延展性	良好	良好	一般	良好	良好
与 Sn–Ag–Cu 焊料的匹配性	差	良好	差	良好	良好

3 以纯 Sn 镀层取代 Sn–Pb 镀层的问题及措施

在寻找可以替代 Pb 的金属元素遇到种种困难的同时，人们又回到了纯 Sn 镀层上。纯 Sn 镀层作为可焊性镀层，具有镀液成份单一，容易操作维护，镀层与各种无铅焊料匹配良好，成本低等一系列优点，唯一的担忧是镀层长“晶须”的问题。

所谓“晶须”就是从纯 Sn 镀层表面自发生长出来的一种细长形状的 Sn 的结晶，其直径可从 0.3~10 μm，通常为 1~3 μm，长度可从 1 μm 到 1 mm。它可以呈现出各种形状，如直的、弯的、扭结的甚至是环状的。作为电子器件的可焊性镀层，Sn 须会引起短路，降低电子器件的可靠性，引发故障，甚至造成灾难性后果。

如果能解决Sn镀层长“晶须”的问题，纯Sn镀层就可以成为电子产业中可以接受的可焊镀层。人们对此进行了研究探讨，初步探明了产生晶须的原因和如何抑止晶须生长的方法。晶须生长的原因有多种解释[11~14]，但都有一个基本观点即晶须的形成是由于锡层内部的压应力所致，只是对压应力的来源提出了不同的看法和论据。近年来，作者围绕降低锡镀层可能产生压应力的因素进行了研究，取得了较好的效果，成功地在片式元器件（电容、电感、电阻等）生产中得到了应用。自 2001 年开始，作者所在公司已向用户提供无铅可焊端电极的片式元器件。作者在电镀Sn时采取了下述措施：

3.1 通过镀覆中间层减少 Sn 层应力

研究表明，在锡镀层和基体金属之间会相互扩散渗透，形成合金。如图 1 所示，当 Sn 和基体金属通过界面扩散时，Cu 或 Zn 等基体金属向 Sn 中扩散为主，造成 Sn 层中压应力增加，发生 Sn 突破表面，形成晶须。相反，Ni 作为基体金属时，主要发生 Sn 向 Ni 中的扩散，有松滞压应力的作用，则在其上的 Sn 镀层不易形成晶须。因此，在片式元器件的三层镀工艺中，第二层电镀 Ni，Ni 层，一则起到保护底层 Ag 在高温焊接时阻止 Ag 向焊料的迁移，提高端电极耐焊接热能力和电子元件的可靠性，二则也有抑止其上的 Sn 镀层长晶须的作用。

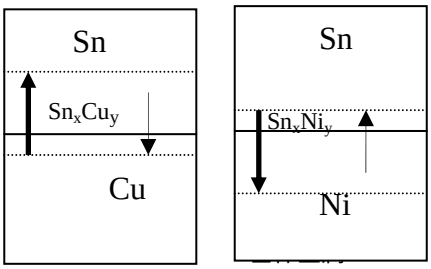

图 1 基体金属和 Sn 镀层之间的扩散示意图

Fig.1 The schematic diagram of diffusion between substrate metal and tin coating

3.2 控制锡镀层的厚度

在 Ni 基体金属上镀 Sn，Sn 厚度的增加会加大长晶须的趋势，建议不超过 10 μm，以 3~4 μm 最佳。这可能是因为当 Sn 厚度超过 10 μm 以上时，依靠 Sn–Ni 界面扩散的差异对 Sn 的压应力的松滞作用，将随着与界面的距离而减弱，产生晶须的可能性也将增大。

3.3 选择能减小镀层压应力的添加剂

电镀中通过向镀液中加入某些添加剂来改善镀层性能的例子数不胜数。作者在片式元器件的镀Ni中，就使用了能降低Ni镀层张应力的添加剂，防止镀Ni后由于Ｎi应力过大，连同底层Ag一起剥离的现象。但是，在纯锡镀液中想通过添加剂来抑止晶须的生长的报道不多[15]。因为在早期的生产中，都以Sn–Pb合金镀来抑止晶须生长。作者在甲基磺

酸体系镀纯Sn的工艺中，使用了能有效的降低Sn层压应力的添加剂，多年使用，效果较好。

3.4 采用甲基磺酸锡体系镀哑光 Sn

甲基磺酸镀 Sn–Pb 合金体系除了文中前述的优点外，其优良的可焊接、结晶的细致均匀性，以及长期贮存也不会有晶须，被认为是目前世界上最先进的 IC 引脚电镀方法，是生产小间距、多引脚的中档 IC 的必须使用的电镀工艺线路。研究表明哑光 Sn 镀层比光亮 Sn 镀层有更好的焊接性能，镀层晶粒较大对抑制晶须生长有利。

通过 3 年生产运行表明，采用上述措施生产的无铅可焊锡镀层片式元器件是成功的。但是，应该指出，影响晶须生长的因素十分复杂。相对于 IC 产品来说，片式元器件的要求低多了。国内目前生产的 IC 产品，间距较大，对可靠性要求不是很高，纯 Sn 镀层尚能满足要求。但是随着小间距、多引脚的中高档 IC 电子产品的发展，目前的纯 Sn 镀层能否运用，将会面临考验。

4 以贵金属取代 Sn–Pb 可焊性镀层

废除Pb后，上述的无铅可焊性镀层（包含Sn–Cu、Sn–Ag、Sn–Bi和纯Sn）都不能完全避免晶须的发生，因而某些国外的大公司在生产高档电子产品时，为了保证产品的可靠性，拒绝使用目前的无铅镀层，认为是一种冒险。德国雅迪公司认为金镀层具有非常好的焊接性能和焊接可靠性，而且在库存期间，金镀层可以保证产品具有非常好的防腐蚀性能，该公司以用镀金来代替镀锡铅，向客户提供 100 %无晶须的产品[16]。

世界电子信息业的大公司，如索尼、东芝、松下、夏普、摩托罗拉等，在生产制造高密度、多引脚的IC产品时，均采用了预镀Pd的无铅引线框架封装技术。这种技术是在引线框架生产时，表面全部预镀Ni、Pd、Au等多层金属，使引线框架同时满足与金线的结合及钎料的焊接，无需在封装后还要电镀可焊镀层，保证了无铅及 100 %无晶须的要求[10]。

贵金属可焊性镀层增加了产品的成本，但从保证产品的可靠性来看，却是很值得的。因为锡晶须是影响电子电器产品可靠性的一个最令人担忧的隐患。在该行业中，锡晶须造成的破坏损失已达数十亿美元[16]。

5 结 论

(1) 在电子电器设备生产中实施无铅化，是贯彻社会可持续发展战略，落实人与自然和谐发展观的迫切任务。

(2) 在片式电子元器件生产中，以 Sn 镀层取代 Sn–Pb 镀层，通过镀覆中间层、控制 Sn 层厚度，、选择减小镀层应力的添加剂、采用甲基磺酸锡体系镀哑光 Sn 等措施，可以获得可焊性好、环保性好、能满足片式电子元器件批量生产质量要求的纯 Sn 镀层。

(3) 对于小间距、多引脚的中高档 IC 产品，目前国外多以镀贵重金属 Au、Pd 取代 Sn–Pb 镀层。

参考文献:

[1] 高宏庆. 片式 MLC 端电极电镀技术 [J]. 电子元件与材料, 1990,9(1):43-46.

[2] 杨文, 俞守耕. 片式 MLC 三层端电极中的 Sn-Pb 合金电镀 [J]. 电子元件与材料, 1994,13(6):35-37.

[3] 罗维, 张学年. 片式元件三层镀技术 [C]. 全国电子电镀学术研讨会论文集, 2004:319-321.

[4] 牛振江, 杜小光, 等. 电流密度和添加剂条件对甲基磺酸体系锡镀层结构的响 [C]. 全国电子电镀学术研讨会论文集, 2004:322-325.

[5] 李基森, 等. 电刷镀溶液 [M]. 上海科学技术文献出版社,1989.

[6] 李基森, 陈锦清. 甲基磺酸盐体系电镀液的研究 [J]. 中国表面工程, 2000(3):1-3.

[7] 李基森, 龚秀英, 黄国华. 甲基磺酸合成方法的研究 [J]. 化学世界, 2001(5):251-253.

[8] 梁力平, 李基森, 等. 片式元件三层镀技术及镀液材料的研究 [C]. 全国电子电镀年会论文集, 2002: 92-95.

[9] 李基森. 我国片式电子元器件的电镀工艺与材料发展 [J]. 中国表面工程, 2004(6):47.

[10] 李明. 国外无铅可焊性镀层的发展状况 [C]. 全国电子电镀学术研讨会论文集, 2004:1-5.

[11] Kakeshita T, Shimizu K, kawanaka R, et al. Grain size effect on electroplated tin coatings on whisker growth [J]. J Matls Sci 1982, 17:2560-2566.

[12] Lee B, Lee D. Spontaneous growth mechanism of tin whiskers [J]. ActaMater, 1998,46(0):3701-3714.

(下转第 11 页)