

化学镀

化学镀锡预镀工艺对镀层质量的影响

Effect of Preplating for Electroless Tin Plating on the Coating Quality

赵 杰, 李 宁 (哈尔滨工业大学 应用化学系, 黑龙江 哈尔滨 150001)

ZHAO Jie, LI Ning

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 研究了化学镀锡预镀溶液的组成和工艺条件对镀层厚度和表面形貌的影响。结果表明:预镀溶液的主盐和配位剂以及预镀时间对化学镀锡层的厚度影响较大;而镀锡层的表面随着添加剂的质量浓度的增加变得平整、致密。选择适宜的预镀液的酸度也可以提高镀层质量。

关键词: 化学镀锡;预镀;厚度;表面形貌

Abstract: The effects of the composition and technological conditions of electroless tin preplating bath on the thickness and morphology of the coatings are investigated. The results show that the main salt and complexing agent of the preplating bath and preplating time have a greater impact on the thickness of electroless tin coating and the tin coating will become level and compact with the increasing of mass concentration of additive. By selecting suitable acidity of preplating bath, the coating quality can also be improved.

Key words: electroless tin plating; preplating; thickness; morphology

中图分类号:TQ 153

文献标识码:A

文章编号:1000-4742(2007)06-0019-03

0 前言

随着 PCB 表面涂覆工艺、表面安装技术(SMT)、集成电路(IC)技术高速发展,对印刷线路板的表面精饰提出了更高的要求^[1-4]。近年来人们致力于开发可在低温下操作,表面平整,适于低线宽、低间距、多层次、小孔径和高密度线路板用的新型镀层来取代热风整平工艺^[5-8]。在开发的新工艺中,化学镀锡由于具有工作温度低、镀层厚度均匀、镀液稳定、操作方便、可焊性好等优点,以及无铅的表面处理,得到广泛的重视^[9-11]。

预镀工艺是在化学镀锡之前,先缓慢地镀上一层较薄的锡层,然后再进行化学镀锡。由于一般的预镀工艺是在较低的温度和较短的时间内进行,因此沉积的镀层非常致密、均匀。由于沉积速率慢,还能在一定程度上抑制铜锡化合物的形成^[12]。

本文详细探讨了化学镀锡预镀工艺中主盐、配位剂、还原剂和表面活性剂以及溶液 pH 值、预镀时间等对镀层厚度和表面形貌的影响,分析影响的原因,为化学镀锡工艺的进一步开发和研究奠定了基础。

1 实验方法

1.1 实验材料

紫铜片,尺寸为 50 mm × 20 mm × 1 mm。

1.2 预镀锡和镀锡溶液的组成及工艺条件

预镀液的组成及工艺条件:

SnSO₄ 10 ~ 40 g/L, (NH₄)₂CS 60 ~ 180 g/L, NaH₂PO₂ · H₂O 80 ~ 100 g/L, 添加剂 0.1 ~ 1.0 g/L, pH 值 < 2, 1 ~ 3 min, 室温。

化学镀锡液的组成及工艺条件:

SnSO₄ 20 ~ 30 g/L, (NH₄)₂CS 80 ~ 140 g/L, NaH₂PO₂ · H₂O 60 ~ 160 g/L, 添加剂 1 ~ 2 g/L, pH 值 < 2, 1 ~ 30 min, 40 ~ 60 ℃。

1.3 工艺流程

除油——水洗——微蚀——水洗——预镀——
镀锡——热水洗——水洗——烘干——检测

1.4 性能测试

1.4.1 镀层厚度的测试

化学镀锡层的厚度采用 S4-Explorer 能量色散型的 X 射线荧光光谱仪(XRF)进行测试。

1.4.2 镀层表面形貌的测试

采用扫描电子显微镜(SEM)观测镀锡层表面的形貌,放大 5 000 倍。

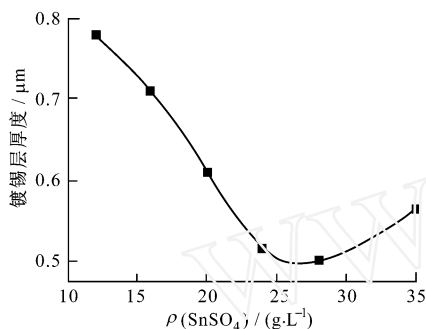
利用日本 Hirox 公司生产的体视显微镜,放大 2 100 倍,观察镀层表面是否平整、致密,判断化学镀锡层的表面质量。

2 结果与讨论

2.1 主盐的影响

硫酸亚锡的质量浓度对镀层厚度的影响,如图 1 所示。随着预镀液中主盐的质量浓度增加,镀锡

层厚度逐渐降低。当硫酸亚锡的质量浓度为 12 g/L 时, 镀层厚度为 0.778 μm ; 硫酸亚锡的质量浓度为 28 g/L 时, 镀层厚度降为 0.501 μm 。这可以通过化学镀锡的反应过程进行解释。化学镀锡包括两个反应阶段: 置换反应阶段和还原反应阶段。而化学镀锡层的厚度主要是由置换反应沉积的锡层决定的。因此, 置换反应时间决定化学镀锡层的厚度。当主盐的质量浓度较低时, 置换反应进行的时间较长, 因此, 所得的镀层较厚^[13]。随着硫酸亚锡的质量浓度的增大, 置换反应时间逐渐缩短, 致使镀层厚度逐渐降低。但是继续增加主盐的质量浓度, 镀锡层的厚度反而增加。这是由于当预镀层较薄时, 表面的孔隙较多, 因此, 在后续的化学镀锡反应中沉积的厚度逐渐增加, 最终导致镀锡层的厚度反而增大。

图1 SnSO_4 对镀层厚度的影响

2.2 配位剂的影响

$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 与铜离子生成稳定的配位物, 降低了铜的电极电位, 使置换反应可以发生。考察了 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 的质量浓度对镀层厚度的影响, 如图 2 所示。从图 2 可以看出, 随着 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 的质量浓度的增加, 镀层厚度逐渐增大。这是由于 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 的质量浓度的增加, 大大增加了化学镀锡反应速率。

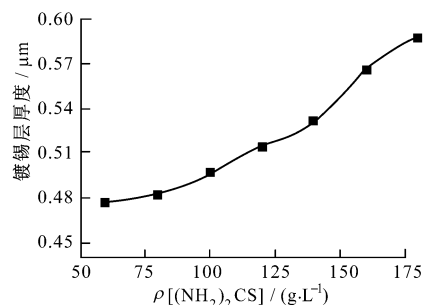


图2 配位剂对镀层厚度的影响

2.3 还原剂的影响

由于锡的表面析氢过电位高, 自催化活性低, 不能实现连续的自催化沉积。因此, 需要加入适当的

还原剂, 以提高镀锡层的厚度^[14]。从图 3 可看出, 随着预镀液中还原剂 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的质量浓度的增加, 镀层厚度逐渐增大, 但是增大幅度较小。这说明 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为化学镀锡的还原剂, 对锡的还原能力较弱。

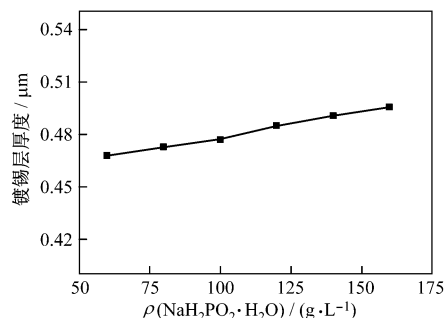


图3 还原剂对镀层厚度的影响

2.4 添加剂的影响

添加剂的质量浓度对镀层厚度和表面形貌的影响, 如图 4、5 所示。少量添加剂的加入对镀层厚度有一定程度的提高。当较多的添加剂吸附在铜的表面时, 则会大大抑制锡的沉积, 降低镀层的厚度。但是这种吸附作用促进了小粒子的生成, 使镀层表面逐渐平整, 结晶细致。

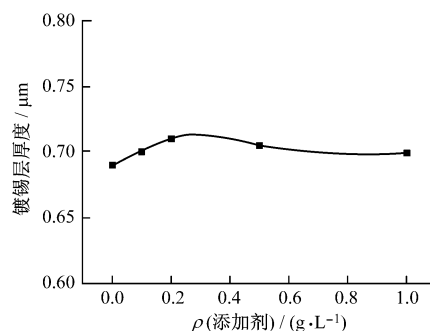


图4 添加剂对镀层厚度的影响

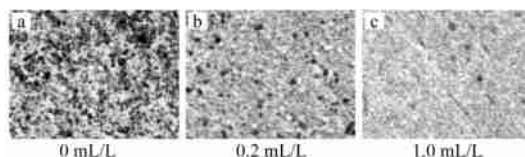


图5 添加剂对镀层表面形貌的影响

2.5 pH值的影响

预镀液 pH 值对镀层厚度和表面形貌的影响, 如图 6、7 所示。溶液的 pH 值较低时, 有利于抑制 Sn^{2+} 的水解, 加快铜的溶解, 使沉积速率增加, 但此时所得镀层较粗糙。当 pH 值为 0.8 时, 镀层较为平整、致密, 结晶粒子较小, 此时镀层厚度最高。继续提高溶液 pH 值时, 二价 Sn^{2+} 水解:

$\text{Sn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$, 溶液中有零星的胶状物质产生, 导致溶液稳定性下降^[15]。

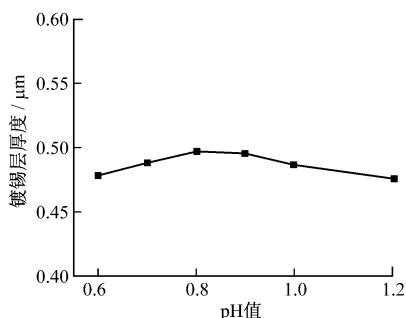


图 6 预镀液 pH 值对镀层厚度的影响

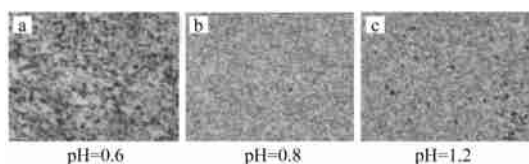


图 7 预镀液 pH 值对镀层表面形貌的影响

2.6 预镀时间的影响

预镀时间对镀层厚度有很大的影响, 如图 8 所示。当无预镀时, 镀层厚度为 $0.68 \mu\text{m}$ 。随着预镀时间的延长, 镀层厚度逐渐降低。这是由于预镀液的质量浓度较低, 锡的沉积速率较镀锡工艺的慢, 所以当预镀时间较长时, 后续镀锡工艺锡的沉积量就会降低。所以适宜的预镀时间为 2 min。

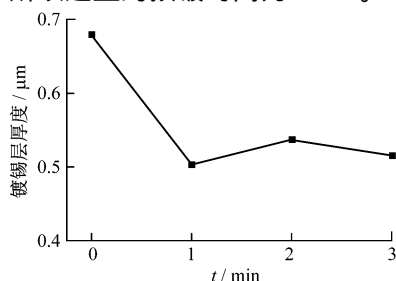


图 8 预镀时间对镀层厚度的影响

同时对比无预镀和预镀 2 min 所得镀层的表面形貌, 如图 9 所示。经过预镀后镀层中粒子结晶细致, 镀层平整、致密。

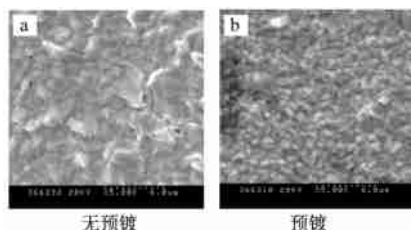


图 9 镀锡层表面形貌

3 结论

(1) 预镀液中主盐、配位剂和预镀时间对镀层厚度有较大的影响。随着主盐的质量浓度增加和预镀时间的延长, 镀层厚度逐渐降低; 而配位剂的质量浓度提高, 将增加锡的沉积速率。

(2) 表面活性剂的加入使镀层均匀、致密。

(3) 预镀液中还原剂和溶液的 pH 值对镀层的质量也有一定的影响。

参考文献:

- [1] Ray U, Artaki I, Vianco P T. Influence of Temperature and Humidity on the Wettability of Immersion Tin Coated Printed Wiring Boards [J]. IEEE T Compon Pack T Part A, 1995, 18(1): 153-162
- [2] Zhao J, Li N, Cui G F, et al. Study on Immersion Tin Process by Electrochemical Methods and Molecular Orbital Theory [J]. J Electrochem Soc, 2006, 153(12): C 848- C 853
- [3] 方景礼. TI-I 新型印制板用置换镀锡工艺 [J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(2): 36-42.
- [4] 赵杰, 李宁. 化学镀锡在印刷电路板制备中的应用 [J]. 电镀与环保, 2006, 26(1): 1-5.
- [5] Lee W J. Mechanical Properties of Electroless Ni/Au Wire Bonded to an Al Pad with the Effects of Chemical Activation [J]. Thin Solid Films, 2002, 408(1-2): 176-182.
- [6] Lee D J, Lee H S. Major Factors to the Solder Joint Strength of ENIG Layer in FC BGA Package [J]. Microelectronics Reliability, 2006, 46(7): 1 119-1 127.
- [7] Khoperia T N, Tabatadze T J, Zedgenidze T I. Formation of Microcircuits in Microelectronics by Electroless Deposition [J]. Electrochimica Acta, 1997, 42(20): 3 049-3 055.
- [8] Huttunen Saarivirta E. Microstructural Study on the Inhibition of Immersion Tin Coating Formation by the Substrate Surface Contamination [J]. Surf Coat Technol, 2003, 165(1): 101-106.
- [9] Fujiwara Y. Sn Deposition onto Cu and Alloy Layer Growth by a Contact Immersion Process [J]. Thin Solid Films, 2003, 425(1-2): 121-126.
- [10] 王军丽, 徐瑞东, 郭忠诚, 等. 化学镀锡工艺条件的优化 [J]. 电镀与环保, 2002, 22(5): 13-16.
- [11] 陈春成. 铜基上化学镀锡工艺研究 [J]. 电镀与精饰, 2002, 24(5): 20-22.
- [12] Huttunen E, Tiainen T. Optimization of the Preplating Processes in the Fabrication of Electroless Tin-Coated Copper Tube [J]. J Mater Eng Perf, 2001, 10(2): 157-163.
- [13] 孙武, 李宁, 赵杰, 等. 低温化学镀锡工艺条件对镀层厚度的影响 [J]. 电镀与环保, 2006, 26(3): 13-16
- [14] Koyano H, Kato M, Uchida M. Electroless Tin Plating through Disproportion Action [J]. Plating & Surface Finishing, 1991, 78(7): 68-74.
- [15] 梅天庆, 冯辉. 采用催化剂的化学镀锡新工艺的研究 [J]. 南京航空航天大学学报, 2002, 34(3): 262-265.

收稿日期: 2007-06-11