

文章编号:2095—0411(2015)01-0032-05

## 温度对浸镀锡镀层的影响<sup>\*</sup>

王钰蓉<sup>1</sup>,曹小云<sup>1</sup>,陈 靓<sup>1</sup>,何嘉伟<sup>1</sup>,光崎尚利<sup>2</sup>,包伟良<sup>3</sup>,陈智栋<sup>1,4</sup>

(1. 常州大学石油化工学院,江苏 常州 213164;2. 株式会社クオルテック,日本 大阪 590-0906;3. 浙江大学 化学系,浙江 杭州 310058;4. 江苏省材料表面技术重点实验室(常州大学),江苏 常州 213164)

**摘要:**在基于氯化胆碱-水溶液( $\text{ChCl-H}_2\text{O}$ )的浸镀锡溶液中,以铜片为基材,在不同温度下进行浸镀锡研究。分别利用 X-荧光光谱仪、扫描电子显微镜、X-射线衍射仪、可焊性测试仪和电化学工作站,考察了浸镀锡速率、形貌、物相和性能受温度的影响程度。结果表明,随着温度的升高,浸镀锡的沉积速率不断加快,浸镀锡镀层的耐腐蚀性和可焊性均有提高;镀层表面在较低温度时光亮平整,但随温度上升,变得越来越粗糙;在  $70^\circ\text{C}$  时,锡镀层的晶相组成由 Sn 和  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  两相共存转变  $\text{Sn}$ 、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  和  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  三相共存。在  $\text{ChCl-H}_2\text{O}$  体系中,铜基浸镀锡的反应活化能  $E_a$  为  $24.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**关键词:**化学镀锡;晶型;氯化胆碱;性能

**中图分类号:** TQ 153.1+3

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.2095—0411.2015.01.006

## Effect of Plating Temperature on Immersion Tin Coating

WANG Yu-rong<sup>1</sup>, CAO Xiao-yun<sup>1</sup>, CHEN Liang<sup>1</sup>, HE Jia-wei<sup>1</sup>,

MITSUZAK Naotoshi<sup>2</sup>, BAO Wei-liang<sup>3</sup>, CHEN Zhi-dong<sup>1</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Qualtec Co., Ltd, Osaka 590-0906, Japan; 3. BAO Wei-liang, Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 4. Key Laboratory of Materials Surface Technology of Jiangsu Province, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** The present study documents the effect of electroless plating temperature on the deposition rate, morphology, structure and performance, such as solderability and corrosion resistance, of Sn coatings on Cu substrate achieved from  $\text{ChCl-H}_2\text{O}$  solution by immersion deposition. The effects were investigated by X-ray spectroscopy, scanning electron microscope, X-ray diffraction, solderability tester and electrochemical workstation, respectively. The results showed that the deposition rate, corrosion resistance and the solderability of the immersion Sn coatings increased with the increasing temperature, the surface was smooth and bright at lower temperature, but turned to be rougher and rougher with the increasing temperature, the Cu-Sn intermetallic phase varied from  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  to  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  coexisting with  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  at the temperature above  $70^\circ\text{C}$ . The activation energy of Sn deposition  $E_a$  was calculated to be  $24.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Key words:** electroless tin plating; structure of crystal; choline chloride; performance

随着信息化时代的到来,电子产品的尺寸越来越 微小,印制线路板(PCB)也朝着高精密化发展。同时,

<sup>\*</sup> 收稿日期:2014-07-30。

**基金项目:**国家自然科学基金项目(51341007,51401038),江苏省高校自然科学研究面上项目(13KBYB150004)。

**作者简介:**王钰蓉(1979—),女,浙江上虞人,博士,讲师,主要从事金属表面处理研究。通讯联系人:陈智栋(1964—),E-mail: chen@cczu.edu.cn

随着人们对环境保护的意识增强,以及关于《限制在电子电器设备中使用某些有害成分的指令》(RoHS指令)的推广,传统的含铅热风整平(HASL)工艺已经不再适应当今社会的发展,这必然迫切要求开发新的工艺来代替 HASL 工艺。目前,可成功取代 HASL 工艺的新技术有化学镀镍/金<sup>[1-2]</sup>、有机焊接保护剂(OSP)<sup>[3]</sup>、化学镀银<sup>[4]</sup>、化学镀锡<sup>[5]</sup>和等离子喷涂技术<sup>[6]</sup>等。这些工艺技术正在生产线上迅速推广应用。其中,由于锡镀层具有优良的可焊性、耐蚀性、导电性和稳定性等特点,使铜基化学镀锡工艺引起了人们的广泛关注并得到了快速发展<sup>[7]</sup>。

目前化学镀锡的方法主要有自催化法<sup>[8-9]</sup>和浸镀锡法<sup>[10]</sup>。浸镀锡也叫置换镀锡,该法由于操作方便、镀液分散能力较好、深镀能力出色和工业化成本低等优点,在表面处理领域中占有重要地位。

前期,我们课题组开发了一种基于氯化胆碱和水( $\text{ChCl-H}_2\text{O}$ )体系的低成本、高效、绿色化的铜基浸镀锡溶液,实现了无需还原剂就能在铜基表面持续浸镀锡的可能<sup>[11]</sup>,并对持续浸镀锡的机理和最佳条件下制备的镀层的性能进行研究和报道,但对于影响镀层相貌和性能的重要参数——温度<sup>[12,13]</sup>还未作研究和详细报道。本文研究了在  $\text{ChCl-H}_2\text{O}$  体系中,温度对浸镀锡的沉积速率、镀层形貌、晶体结构、耐蚀性和可焊性的影响,并对该体系下铜基浸镀锡的反应活化能进行了计算。

## 1 实验部分

### 1.1 浸镀锡溶液的配制

溶液配方及操作条件为:160% (质量百分比)氯化胆碱(分子式为  $\text{C}_5\text{H}_4\text{NOCl}$ ,简称  $\text{ChCl}$ ),15  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  氯化亚锡( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),90  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  硫脲(分子式为  $\text{CN}_2\text{H}_4\text{S}$ ),pH 为 1.0,施镀温度为 30~60℃,施镀时间为 10min。实验所用试剂均为分析纯,镀液用去离子水配置,用稀盐酸调节 pH。

### 1.2 浸镀锡的工艺流程

浸镀锡所用的试样长×宽×厚为 20mm×10mm×0.2mm 的电镀铜片。浸镀锡的工艺流程为:脱脂→水洗→酸洗→水洗→浸镀锡→水洗→吹干,待测。各步骤使用的溶液参数参照文献<sup>[11]</sup>。

### 1.3 镀层沉积速率的测定

利用 EDX-1800 型 X-荧光光谱仪(天瑞仪器有

限公司)测量锡镀层的厚度( $d, \mu\text{m}$ )。以单位时间( $t, \text{h}$ )内镀层厚度的增加量来表征镀速( $v, \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ )。在镀片上随机测定 5 个点,每点平行测定 3 次,取平均值。按照公式  $v=d/t$  计算镀速。

### 1.4 镀层形貌表征

利用 JSM-6360LA 扫描电子显微镜(SEM,日本电子光学公司)表征锡镀层表面形貌。利用 D/Max 2500 型 X-射线衍射仪(XRD,日本理学株式会社,入射线为  $\text{Cu K}\alpha$  射线, $2\theta$  为  $10^\circ \sim 80^\circ$ )表征锡镀层的物相和晶型结构。

### 1.5 镀层可焊性测试

利用 SKC-8H 型可焊性测试仪(上海润普检测设备有限公司)测定镀层可焊性。试样为直径 1.7mm 的铜棒,在相同条件下进行浸镀锡。助焊剂为含 25%松香的乙醇溶液,焊料组成为  $\text{Sn}_{63}\text{Pd}_{37}$ 。

### 1.6 镀层耐蚀性的测试

利用 CHI-660D 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)测试镀层的 Tafel 极化曲线,通过腐蚀电流密度( $i_{\text{corr}}$ )和腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ )的大小来表征镀层的耐蚀性能。以  $1\text{cm}^2$  镀片为工作电极,铂片电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,分别在 3.5% (质量浓度)NaCl 溶液中,以  $10\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  的扫速,在室温下进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对锡镀层沉积速率的影响

施镀温度是影响化学反应速率和活化能的重要参数。施镀温度对于获得光亮度好、表面平整、结构致密、性能良好的镀层而言,至关重要。不同施镀温度下对浸镀锡沉积速率的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出,当温度低于 50℃ 时,镀速增加的幅度较小,拟合线性方程得到直线斜率为 0.73;当温度达从 50℃ 继续上升至 80℃ 时,镀速急剧增加,斜率较为陡峭,达到 1.81。这是由于在低温时游离的  $\text{Sn}^{2+}$  离子较少,而随着温度的升高,越来越多的  $\text{Sn}^{2+}$  离子以不断加快的速率游离出来到达 Cu 表面,因此镀速增加。同时,由于镀液中大量  $\text{ChCl}$  的存在,使得镀液粘度较大,而镀液的粘度随着温度的上升会不断下降。在低温时,高粘度使游离的  $\text{Sn}^{2+}$  离子迁移到 Cu 表面的速率降低;而温度升高使得溶液的

粘度下降,最终导致  $\text{Sn}^{2+}$  离子能够快速迁移到 Cu 表面。

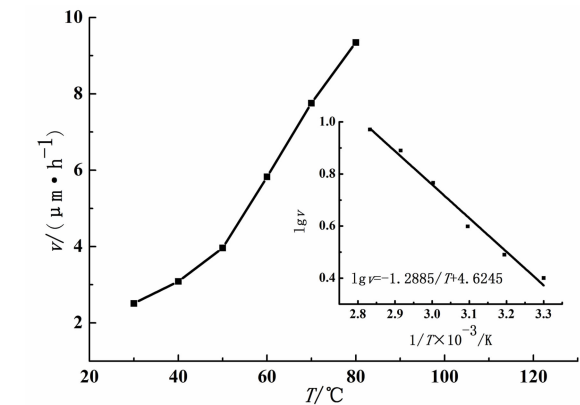


图 1 施镀温度对锡镀层沉积速率的影响

Fig. 1 Effect of plating temperature on the deposition rate of Sn coatings

浸镀锡过程是一个置换过程,反应的发生都需要克服一定的能垒,温度升高能够增加反应物的动能,部分动能转化为势能克服能垒,因此温度升高会加快反应的速率。此处,锡镀层的沉积速率与镀液温度的关系也可以用阿雷尼乌斯方程来描述,反应速率与施镀温度的变化关系如下:

$$\frac{d\ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2} \tag{1}$$

求导后,公式可转换为:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{2}$$

再将自然对数转换为常用对数,公式转化为:

$$\lg v = \frac{\lg A}{2.3} - \frac{E_a}{2.3RT} \tag{3}$$

式中: $A$ —指前因子, $T$ —绝对温度, $R$ —气体常数, $R = 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $E_a$  为反应活化能。

由此,通过对沉积速率  $v$  的对数值与施镀温度倒数 ( $1/T$ ) 作图,得到的线性拟合曲线斜率即为  $-E_a/(2.3RT)$ 。所以,我们可以通过斜率计算浸镀锡的反应的活化能  $E_a$  [14]。根据图 1 插图的线性方程,计算得到  $\text{CHCl}_3\text{-H}_2\text{O}$  体系下铜基浸镀锡反应活化能  $E_a$  为  $24.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。可见该置换反应的表观活化能不高,说明  $\text{Sn}^{2+}$  与 Cu 发生置换反应的阻力不大,利于锡颗粒在 Cu 表面的生长。

### 2.2 温度对锡镀层形貌和结构的影响

施镀温度对镀层的形貌有很大的影响。图 2 为不同温度下锡镀层的 SEM 图。由图 2 可见,当镀液温度为  $30^\circ\text{C}$  时(图 2(a)),镀层相当平整且镀片光亮。当温度从  $40^\circ\text{C}$  上升到  $60^\circ\text{C}$  时(图 2(b)-(d)),锡镀层上的晶核成长速率随着温度升高开始加快,晶粒之间排列紧凑,镀层表面沉积的晶粒粒度也不断增大但是当温度继续升高到  $70^\circ\text{C}$  以上时(图 2(e)-(f)),镀层的表面颗粒形成较快以及有不同的晶面生长,加剧镀层表面的凹凸不平,进而在较高温度

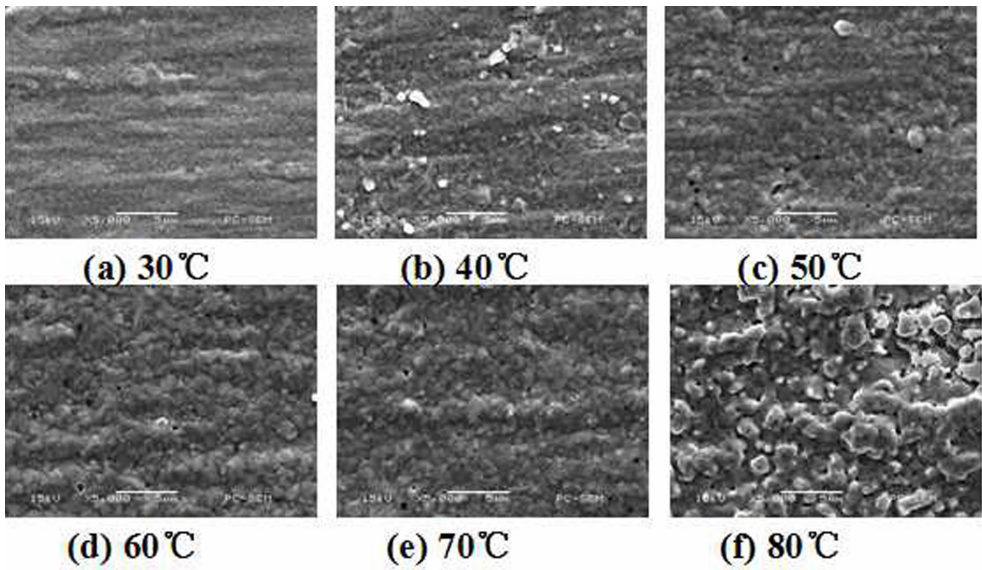


图 2 在不同施镀温度下锡镀层的 SEM 图

Fig. 2 SEM micrographs of Sn coatings plated at different plating temperatures

下,锡镀层表面变得非常粗糙。由图 2(c)-(f)还可以看出,在较高温度下,随着温度的升高,镀层中开始出现小孔,温度达到  $70^\circ\text{C}$  后,由于镀层的沉积速

率较快,表面晶体不断变大,使孔洞开始变小。

将施镀温度从  $30^\circ\text{C}$  升高到  $80^\circ\text{C}$  时分别得到的锡镀层的组成和晶型结构进行 XRD 分析,得到图 3。

由图 3 可见,衍射峰尖锐,基线较平滑,得到的锡镀层具有晶体结构。随着温度的上升,锡的衍射峰不断增强,而铜的衍射峰逐渐减弱。这表明随着温度的上升,浸镀锡沉积速率增大,镀层加厚。同时,在各个施镀温度下,均可以看到  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  这一铜-锡合金相一直伴随着锡的沉积。 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  是初期沉积的锡与铜基底形成的合金相<sup>[11]</sup>。由图 3 还可以看出,当温度增加到  $70^\circ\text{C}$  以上时,产生了  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  这一新的铜-锡合金相。这与文献[9]中报道的一致,在较高温度下会有  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  合金相产生。

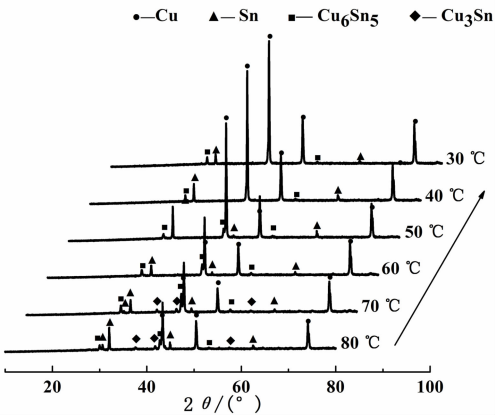


图 3 不同施镀温度下锡镀层的 XRD 图

Fig. 3 XRD pattern of Sn coatings deposited on Cu substrate plated at different plating temperatures

2.3 温度对锡镀层性能的影响

由于施镀温度影响镀层的形貌和晶型结构,进而影响镀层的性能,比如耐蚀性和可焊性。

通过在 3.5% NaCl 溶液中进行极化曲线扫描来考察锡镀层耐蚀性,取电流密度的对数与电位作图,结果如图 4 所示,对应的腐蚀电流和腐蚀电位值见表 1。由图 4 和表 1 可以看出,随着施镀温度的上升,腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ )在  $60^\circ\text{C}$  出现拐点呈先负移再正移的趋势,而腐蚀电流密度( $i_{\text{corr}}$ )随温度上升一直不断减小。 $E_{\text{corr}}$  的变化与表面形貌(见 2.2)孔洞的变化相吻合。随着温度的提高镀层开始出现孔洞,这些孔洞可能会导致电位负移,刚开始孔洞的面积相对较大,但是温度升高到一定程度后,较快的沉积速率使锡镀层表面晶体变大,孔洞开始变小,因而腐蚀电位又开始正移。但是随温度上升镀层沉积速率加快,镀层变厚,使腐蚀速度的降低,表现为  $i_{\text{corr}}$  不断下降。一般可从腐蚀速度判断金属腐蚀的程度,其与腐蚀电位的高低并无一定的关系,而与腐蚀电流有关<sup>[15]</sup>。所以可以得出结论,随着施镀温度的

上升,镀层不断加厚,锡镀层的腐蚀电流不断变小,腐蚀速度逐渐变慢,最终使得耐蚀性不断提高。

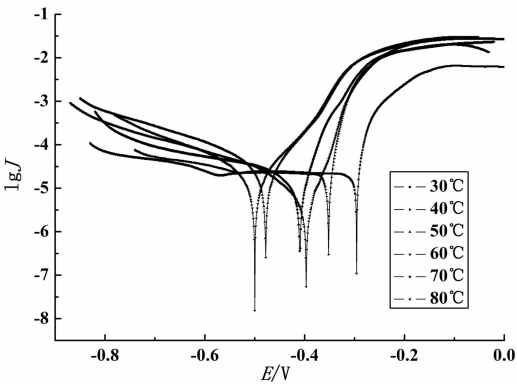


图 4 不同温度下锡镀层在 3.5% NaCl 溶液中的阴极极化曲线

Fig. 4 Anodic polarization curves of Sn coatings plated at different plating temperatures in 3.5% NaCl solution

为了考察温度对锡镀层可焊性的影响,我们通过润湿平衡法进行可焊性的测定。润湿时间  $t_0$  是当焊料表面与液面的接触角为  $90^\circ$  时的时间,此时润湿力等于浮力<sup>[16]</sup>,且润湿时间越短,可焊性就越好。不同施镀温度下锡镀层的可焊性数据见表 1。从表 1 可看出,随着温度的升高,润湿时间不断减小,锡镀层的可焊性越来越好。这是由于在施镀温度较低时,得到的镀层较薄,基体与镀层之间的铜锡合金对可焊性影响较大,导致可焊性较低;随着温度的升高,锡镀层的加厚使镀层的致密性(如图 2 所示)和锡含量增加,从而可焊性显著提高。

表 1 不同温度下锡镀层的耐蚀性和可焊性数据

Table 1 Corrosion-resistance and solderability of Sn coatings plated at different plating temperatures

| 温度/ $^\circ\text{C}$ | 耐蚀性                         |  | 可焊性            |
|----------------------|-----------------------------|--|----------------|
|                      | $E_{\text{corr}}/\text{mV}$ | $i_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ | $t_0/\text{s}$ |
| 30                   | -296                        | 170.5  | 1.73           |
| 40                   | -352                        | 124.3  | 1.60           |
| 50                   | -478                        | 24.6   | 1.49           |
| 60                   | -500                        | 17.3   | 1.43           |
| 70                   | -410                        | 15.7   | 1.35           |
| 80                   | -397                        | 4.9  | 1.30           |

3 结 论

在基于  $\text{ChCl-H}_2\text{O}$  体系的浸镀锡溶液中,温度对浸镀锡镀层的沉积速率、形貌、晶型结构、耐蚀性和可焊性都有很大的影响。随着温度的升高,锡镀层的沉积速率逐渐加快,且得到的锡镀层逐渐变得粗糙、发暗,晶型在  $70^\circ\text{C}$  从 Sn 和  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  两相共存转化为 Sn、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  和  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  三相共存。较高的温

度有利于得到具有较高耐蚀性和可焊性的锡镀层。经计算得到在  $\text{ChCl-H}_2\text{O}$  体系中浸镀锡的反应活化能为  $24.6\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

## 参考文献:

- [1] Alam M O, Chan Y C, Tu K N. Effect of reaction time and P content on mechanical strength of the interface formed between eutectic Sn-Ag solder and Au/electroless Ni(P)/Cu bond pad [J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94(6): 4108-4115.
- [2] Siau S, Nervaet A, Degrendele L. Qualitative electroless Ni/Au plating considerations for the solder mask on top of sequential build-up layers [J]. Applied Surface Science, 2006, 252: 2717-2740.
- [3] Tong K H, Ku M T, Hsu K L, et al. The evolution of organic solderability preservative (OSP) process in PCB application [C]. 8th International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology Conference, Taipei, Taiwan, 2013: 43-46.
- [4] Wang Y, Zhou Y, Wang W, et al. Sustained deposition of silver on copper surface from choline chloride aqueous solution [J]. J. Electrochem. Soc., 2013, 160(3): D119-D123.
- [5] Liu X, Tang D, Wen S. Study of immersion tin plating on copper by galvanic couple current method [J]. Advanced Materials Research, 2011, 154-155: 1053-1058.
- [6] 任立敏, 张学飞, 李健. 挤压轮表面等离子喷涂  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13%  $\text{TiO}_2$  涂层组织和性能的分析[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2014, 26(1): 10-13.
- [7] 孙武, 李宁. 印制线路板中化学镀锡研究现状与发展 [J]. 电镀与涂饰, 2005, 25(5): 47-50.
- [8] Huttunen-Saarivirta E, Tiainen T. Autocatalytic tin plating in the fabrication of tin-coated copper tube [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 170: 211-219.
- [9] 钟小芳, 苏光耀. 利用歧化反应法化学镀锡 [J]. 湘潭大学自然科学学报, 1998, 2: 66-69.
- [10] Fujiwara Y. Sn deposition onto Cu and alloy later growth by a contact immersion process [J]. Thin Solid Films, 2003, 425: 121-126.
- [11] Wang Y, He J, Wang W, et al. Sustained immersion tin deposition on copper from choline chloride based aqueous solution without reducing agent [J]. Journal of Electrochemical Society, 2013, 160(8): D295-D299.
- [12] Sahaym U, Miller S L, Norton M G. Effect of plating temperature on Sn surface morphology [J]. Material Letter, 2010, 64: 1547-1550.
- [13] Huttunen-Saarivirta E, Tiainen T, Lepistö T. Microstructural study of the initiation and formation of immersion tin coating on copper [J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 336: 52-58.
- [14] Ayturk M E, Ma Y H. Electroless Pd and Ag deposition kinetics of the composite Pd and Pd/Ag membranes synthesized from agitated plating baths [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 330: 233-245.
- [15] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. (第三版). 北京: 化学工业出版社, 2008: 76.
- [16] Guo J J, Xian A P, Shang J K. Degradation of solderability of electroless nickel by phosphide particles [J]. Surface & Coating Technology, 2007, 202: 268-274.

(责任编辑: 李艳)