

主盐浓度和工艺条件对 Sn-Ag-Cu 合金镀层组成和形貌的影响

张锦秋 安茂忠* 常立民 刘桂媛
(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

摘要: 在弱酸性镀液中电沉积得到无铅 Sn-Ag-Cu 可焊性合金镀层。采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)和扫描电子显微镜(SEM)研究了镀液中主盐浓度和电镀工艺条件对镀层的组成和形貌的影响。研究表明, Sn-Ag-Cu 合金的电沉积是正则共沉积。镀液中 Sn^{2+} 和 Ag^+ 浓度改变对镀层晶粒大小影响较大, Cu^{2+} 浓度的改变对镀层的平整度影响较大。电流密度增加、pH 值下降、温度降低, 都能使镀层结晶细致。

关键词: Sn-Ag-Cu 合金; 可焊性镀层; 电沉积; 无铅

中图分类号: O614.43²; O614.12 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)07-1056-06

Effect of Concentrations of Main Salts and Process Conditions on Compositions and Morphologies of Sn-Ag-Cu Alloy Electrodeposits

ZHANG Jin-Qiu AN Mao-Zhong* CHANG Li-Min LIU Gui-Yuan
(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract: Lead-free Sn-Ag-Cu solder alloy electrodeposits were electrodeposited in weakly acidic baths. The effect of the concentrations of main salts and the process conditions on the compositions, and the morphologies of Sn-Ag-Cu alloy electrodeposits were investigated by X-ray fluorescence (XRF) and scanning electron microscopy (SEM). The results indicate that, the electrodeposition of Sn-Ag-Cu alloy is canonical co-electrodeposition. The concentrations of Sn^{2+} and Ag^+ have influence mainly on the grain size, while the concentration of Cu^{2+} has influence mainly on the planeness of the deposits. The increase of the current density, or the decrease of the pH value or the descent of the bath temperature can accelerate the growth of fine grains in the deposits.

Key words: Sn-Ag-Cu alloy; solderable coating; electrodeposit; lead-free

Sn-Ag-Cu 合金镀层是可应用于表面贴装技术(Surface Mount Technology, 简称 SMT)中的一种无铅可焊性镀层, 具有润湿性好、耐蚀性优良和熔点较低等优点^[1,2]。电沉积 Sn-Ag-Cu 合金的镀液体系主要有强酸性镀液^[3-5]、弱酸性镀液^[6]和碱性镀液^[7]等类型。强酸性镀液的 pH 值一般小于 1, 对基体有严重的腐蚀作用, 而且镀液中的 Sn^{2+} 与 Ag^+ 易发生置换反应, 导致镀液不稳定。采用碱性镀液时, 电镀过程中阳极容易析氧, 致使 Sn^{2+} 被氧化成 Sn^{4+} , 同样会导

致镀液不稳定。

本文作者开发的弱酸性体系甲磺酸盐-碘化物电镀 Sn-Ag-Cu 合金镀液的 pH 值在 5.5 左右, 使用醛类和胺类物质作光亮剂时, 可得到银、铜质量分数分别为 2%~10%、0.5%~2%, 余量为 Sn 的光亮 Sn-Ag-Cu 合金镀层, 其阴极电流效率在 30%左右^[8]。为进一步明确镀液组成和工艺条件的影响规律, 本文在前期实验的基础上, 围绕优化的镀液体系, 主要针对镀液的主盐浓度和电镀过程中阴极电流密

收稿日期: 2008-01-14。收修改稿日期: 2008-03-26。

哈尔滨市科学技术委员会科技攻关项目(No.2005AA5CG156)资助。

*通讯联系人。E-mail: mzan@hit.edu.cn

第一作者: 张锦秋, 女, 29 岁, 博士研究生; 研究方向: 金属电沉积。

度、pH 值和温度等工艺条件开展研究。

1 实验部分

1.1 电镀工艺流程

实验采用锡板作阳极,镀液温度控制在 20 ± 1 $^{\circ}\text{C}$,使用 YJ92/5 型直流稳流电源进行电镀,电流密度为 $4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 。使用 $30 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 大小的铁板为阴极,电镀工艺流程为:除油 $\rightarrow$ 30w% 盐酸酸洗 $\rightarrow$ 冷水洗 $\rightarrow$ 去离子水洗 $\rightarrow$ 电镀镍 $\rightarrow$ 冷水洗 $\rightarrow$ 去离子水洗 $\rightarrow$ 30w% 甲磺酸酸洗 $\rightarrow$ 冷水洗 $\rightarrow$ 去离子水洗 $\rightarrow$ 电镀 Sn-Ag-Cu 合金 $\rightarrow$ 冷水洗 $\rightarrow$ 干燥。电镀镍的目的是为了防止锡须的产生,采用的是瓦特镀镍工艺。

1.2 镀液组成和配制

优化镀液的组成和工艺条件为: $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, $1.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, $0.60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $4.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgI , $1.35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI , $0.225 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TEA(三乙醇胺)以及一定量的用于提高镀层和镀液性能的添加剂,pH 值为 5.5,电流密度为 $4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$,温度为 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。其中 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 和 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 是自制的晶体,配成溶液后分别使用碘滴定法和 DDTc 分光光度法确定离子浓度,甲磺酸为 70w% 的水溶液(廊坊市三威化工有限公司),其余的试剂均为分析纯试剂。

配制镀液时,先将 AgI 与 KI 一起溶解,加入 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 与 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的混合溶液,再依次加入 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 溶液,TEA 以及添加剂,然后用 30w% 甲磺酸溶液或 20w% KOH 溶液调整 pH 值,最后用蒸馏水定容。

1.3 表征方法

用 ADVANTXPX-381 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)对所得合金镀层的组成进行分析,用 S-4700 型

扫描电子显微镜(SEM)观察镀层表面的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 镀层组成

在优化镀液中其他组份浓度不变的基础上,分别改变镀液中 Sn^{2+} 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 3 种金属离子的浓度,所得合金镀层的组成如图 1 所示。由图可见,随着镀液中某一种主盐金属离子浓度的增加,镀层中相应的该金属的质量分数都有一定幅度的增加。比较发现,只有在改变 Ag^+ 浓度时,发现随着镀液中 Ag^+ 浓度的增加,镀层银含量呈线性增加(图 1b),这说明在此弱酸性镀液中,在 Sn-Ag-Cu 合金的电沉积过程中,银的电沉积过程是受阴极扩散层中 Ag^+ 浓度控制的。这与碱性镀液电镀 Sn-Ag 合金时,Ag 的电沉积过程受阴极扩散层中 Ag^+ 浓度的控制相一致^[8]。当 Cu^{2+} 浓度增加到 $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时(图 1c),镀层铜含量迅速增加,这可能是由于 TEA 的配位能力^[9]有限,没能有效地抑制铜的优先析出造成的。

在合金电镀中,电流密度对合金组成和镀层质量有明显的影响。在正共沉积中,电流密度的增大将使合金镀层中电势较正的金属的含量下降^[9]。图 2a 给出了电流密度对 Sn-Ag-Cu 合金镀层组成的影响。从图 2a 可以看出,随着电流密度的增大,镀层中银和铜的含量均迅速减小,当电流密度大于 $6 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时,镀层中银、铜的含量随电流密度的增大不再有明显的变化,这说明在弱酸性甲磺酸盐-碘化物镀液体系中 Sn-Ag-Cu 合金的共沉积符合正共沉积机制。在低电流密度下,银和铜将发生优先析出,但由于镀液中银离子和铜离子的浓度很低,其极限电流密度值较低,当电流密度增大到一定值后,就很容易达到银和铜的极限电流密度,这时,即使再进一步提高电流密度,银和铜的沉积速度也不

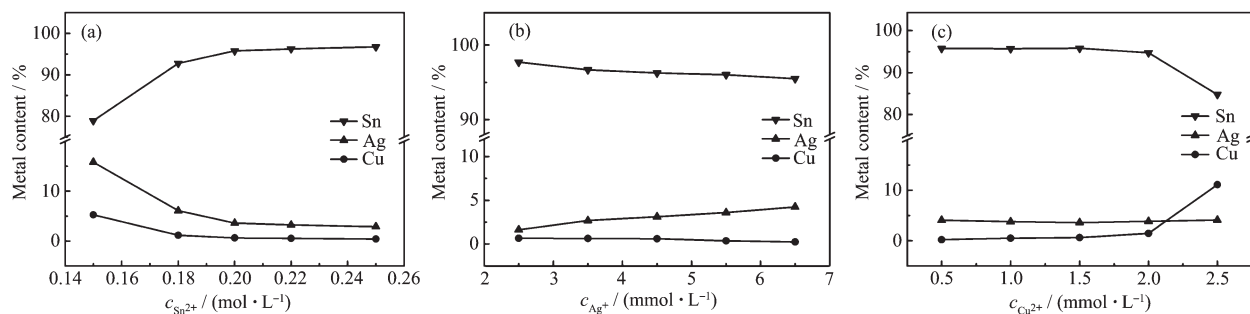


图1 金属离子浓度对 Sn-Ag-Cu 合金镀层组成的影响

Fig.1 Metal content of the Sn-Ag-Cu alloy electrodeposited at $4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ and $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ for 30 min on Fe/Ni plates in the baths containing various concentrations of metal ions

再变化,合金镀层组成基本恒定,其组成接近于镀液中金属离子的浓度比。

图 2b 为镀液 pH 值对 Sn-Ag-Cu 合金镀层组成的影响。镀液 pH 值对金属共沉积的影响往往是因为它改变了金属盐的化学组成,许多金属配合物的组成和稳定性是 pH 值的函数。在正则共沉积中,若镀液中的金属离子以简单金属离子形式存在,则 pH 值的影响不大,而在非正则共沉积中,由于镀液中含有金属配合物,pH 值的变化对合金成分有明显的影响。前人的一些研究表明,pH 值对合金组成的影响与共沉积类型无关,它主要还是通过影响金属配合物形式来影响合金组成^[9]。在本文所讨论的弱酸性镀液体系中,含有 $K_4P_2O_7$ 、KI 和 TEA 3 种配位剂,可能形成的金属配合物的种类比较复杂。从图 2b 的实验结果可以看出,pH 值在 4.5~6.5 间变化时,镀层中银的质量分数从 2.2% 增加到 4.3%,铜的质量分数从 0.33% 增加到 0.65%,锡的质量分数

相应地略有降低,可见 pH 值在上述范围内变化时对镀层组成的影响很小,同时也说明在正则共沉积中,镀液中金属配合物的形式受 pH 值的影响不大。

图 2c 为温度对 Sn-Ag-Cu 合金镀层组成的影响。温度对合金组成的影响是通过对阴极极化、金属离子在扩散层中的浓度以及金属在阴极沉积时的电流效率等的综合影响来体现的^[9]。温度升高,提高了金属离子的扩散和迁移速度,即增加了金属离子在阴极扩散层中的浓度,无论是电势较正金属,还是电势较负金属的阴极极化都会降低。通常,温度的升高会使电势较正的金属优先沉积。但图 2c 的实验结果表明,在本文所研究的镀液体系中,随着温度的升高,镀层中电势较正的金属银和铜的含量是逐渐降低的。这说明在阴极扩散层中,银配合物和铜配合物的浓度并没有增加,反而可能是降低的,这可能是由于银配合物和铜配合物的半径较大,其扩散和迁移速度比锡配合物慢导致的。

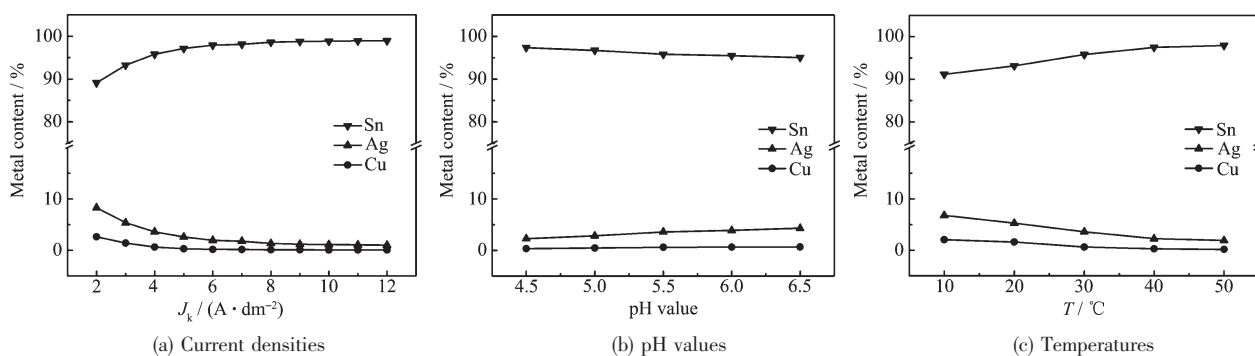


图 2 工艺条件对 Sn-Ag-Cu 合金镀层组成的影响

Fig.2 Metal content of the Sn-Ag-Cu alloy electrodeposited at different process conditions for 30 min on Fe/Ni plates in the baths

2.2 镀层形貌

在优化的镀液组成和工艺条件下,可以得到外观光亮的 Sn-Ag-Cu 合金镀层,其微观形貌平整,晶粒细致,如图 3 所示。保持优化镀液配方中其他组份的浓度不变,分别改变其中一种主盐的浓度进行电镀实验,由于阴极极化随之发生变化,镀层的表面状态和微观形貌会有不同程度的改变。

当 Sn^{2+} 浓度从 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 变化到 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,镀层从半光亮渐变为光亮,再变为半光亮并出现白色条纹。当 Sn^{2+} 浓度过低时,离子的迁移速度会低于离子在阴极上放电的速度,出现扩散控制的现象,放电离子容易在突出部位沉积,形成较大的晶粒;当 Sn^{2+} 浓度过高时,放电金属离子向阴极表面扩散的速度加快,阴极极化降低,结晶又变得比较粗

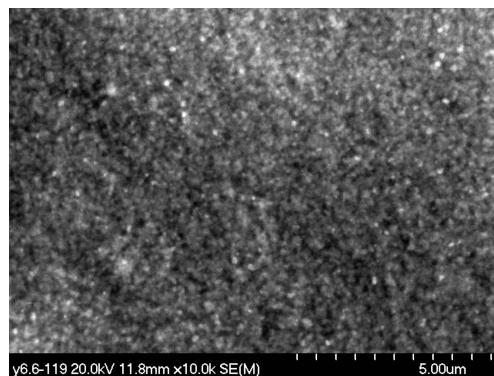


图 3 优化镀液组成及工艺条件下得到的光亮 Sn-Ag-Cu 合金镀层的 SEM 像

Fig.3 SEM image of the bright Sn-Ag-Cu alloy electrodeposited at $4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ and 20°C for 30 min on a Fe/Ni plate in the optimized bath

大。图 4 给出了 Sn^{2+} 浓度过低 ($0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和过高 ($0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 两种极端情况下所得镀层的 SEM 像。比较图 4 和图 3, 可以发现上述变化规律。

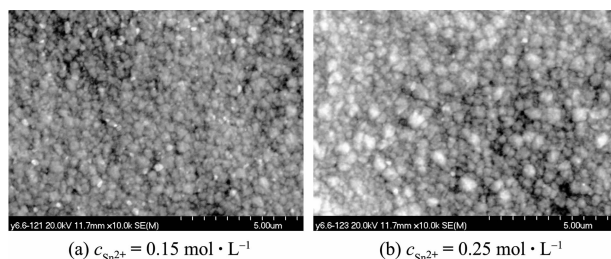


图 4 Sn^{2+} 浓度不同时所得 Sn-Ag-Cu 合金镀层的 SEM 像
Fig.4 SEM images of Sn-Ag-Cu alloy electrodeposited at $4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ and $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ for 30 min on Fe/Ni plates in the baths with various Sn^{2+} concentration

当 Ag^+ 浓度低于 $3.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 镀层上有较多白色条纹, 结晶粗大; 当 Ag^+ 浓度高于 $6.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 镀层为半光亮, 结晶亦比较粗大; 当 Ag^+ 浓度进一步提高到 $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 镀层为黑色粉末状。这与 Sn^{2+} 浓度对镀层形貌的影响基本一致。图 5 为不同 Ag^+ 浓度时所得镀层的 SEM 像。由图 5a 可以看出, 当 Ag^+ 浓度过低时, 镀层表面有大的环状排列的晶胞, EDS 分析表明这些晶胞中的银的含量明显高于晶胞环内的平整部分, 放大其中的 A 部分, 发现镀层不平整, 表面有白亮的突起, 还可观察到有针孔存在。比较图 5b 与图 3 可见, 当 Ag^+ 浓度过高时, 镀层颗粒变大, 且平整, 并有小的晶胞颗粒出现, 呈不规则排布。

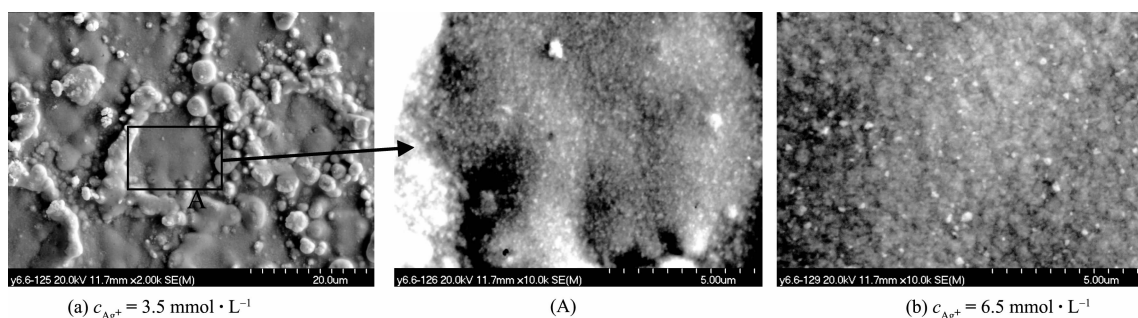


图 5 Ag^+ 浓度不同时所得 Sn-Ag-Cu 合金镀层的 SEM 像

Fig.5 SEM images of Sn-Ag-Cu alloy electrodeposited at $4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ and $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ for 30 min on Fe/Ni plates in the baths with various Ag^+ concentration

Cu^{2+} 浓度低于 $1.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时可得到半光亮的镀层, 而当 Cu^{2+} 浓度高于 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 镀层为黑色粉末状。图 6 为不同 Cu^{2+} 浓度时所得镀层的 SEM 像。比较图 6 与图 3 可发现, 与 Sn^{2+} 、 Ag^+ 的影响不同, 改变 Cu^{2+} 浓度时, 所得镀层的结晶大小变化不大, 这是由于镀层含铜量较低, 其对合金的结晶影响程度亦较小。但是, Cu^{2+} 浓度过高或过低时, 镀层都不太平整。当 Cu^{2+} 浓度较低时 (图 6a), 镀层为屋脊状, 并可见少量针孔; 当 Cu^{2+} 浓度较高时 (图 6b), 镀

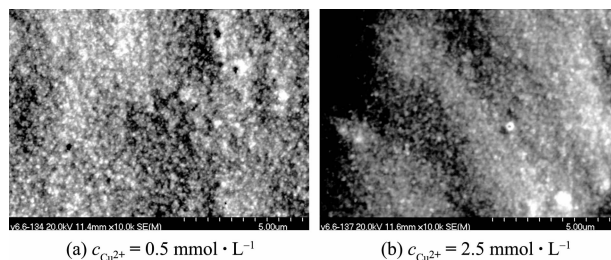


图 6 Cu^{2+} 浓度不同时所得 Sn-Ag-Cu 合金镀层的 SEM 像
Fig.6 SEM images of Sn-Ag-Cu alloy electrodeposited at $4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ and $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ for 30 min on Fe/Ni plates in the baths with various Cu^{2+} concentration

层亦为明显的屋脊状, 并有少量突起的小晶胞。这可能是由于 Cu^{2+} 与能催化析氢反应的消耗性整平添加剂类似, 适量的 Cu^{2+} 在阴极还原的过程中起到了整平镀层的作用。由于 Cu^{2+} 消耗速度受电极表面附近液层中扩散传质速度的限制, 当 Cu^{2+} 浓度适当的时候, 其扩散到达电极表面的速度恰好阻化了突出部分的生长, 而剩余部分不足以深入凹处阻化凹陷部分的生长, 所以表面比较平整。而当 Cu^{2+} 浓度过高或过低时, 都不能起到整平的作用。

镀液中 Ag^+ 和 Cu^{2+} 的浓度超过一定值后, 电沉积得到的镀层为黑色粉末状。这主要是由于 Sn-Ag-Cu 合金的沉积属于正则共沉积, 银和铜是电势较正的金属, 容易在阴极优先析出, Ag^+ 和 Cu^{2+} 在镀液中的浓度过高时, 沉积速度过快, 导致结晶粗大, 形成粉末状的镀层。因此, 为了得到合格的镀层, 需要严格控制这两种金属离子在镀液中的浓度, 这也是电镀工艺控制的关键。

电沉积金属的表面形态和结构主要取决于电沉积的条件。图 7 给出了不同工艺条件下所得 Sn-

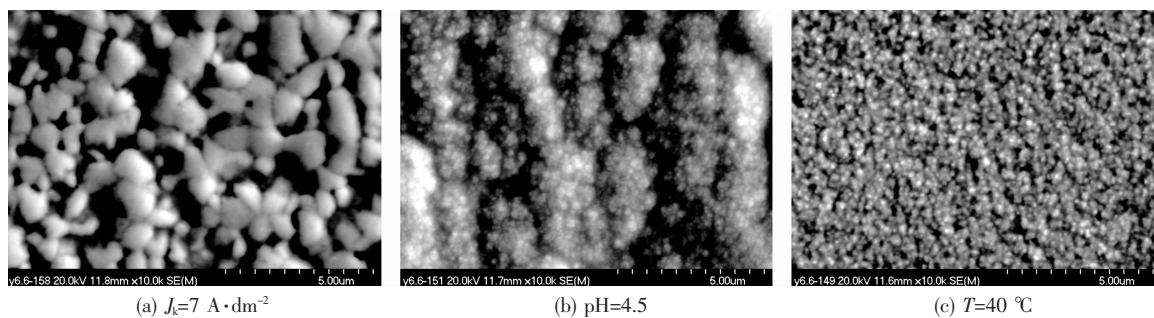


图 7 不同工艺条件下所得 Sn-Ag-Cu 合金镀层的 SEM 像

Fig.7 SEM images of Sn-Ag-Cu alloy electrodeposited at different process conditions for 30 min on Fe/Ni plates in the baths

Ag-Cu 合金镀层的 SEM 像。

电流密度对镀层表面状态的影响很大,电势对金属表面自由能的影响和表面存在阴离子的特性吸附,也会造成电结晶的形态和结构的变化。电流密度低于 $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时会形成黑色不光亮的镀层,电流密度高于 $6 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时会在光亮的镀层表面产生大量的白色条纹。SEM 观察表明,电流密度为 $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时,镀层结晶比图 3 的要粗大一些,有少量的突起,表面不平整。而当电流密度为 $7 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时,如图 7a 所示,镀层结晶十分粗大,且存在很多空洞。这是由于电流密度过低时,超电势很小,晶核形成小于成长速度,只有少数晶核的长大。随着电流密度的增大,超电势增加,晶核形成速度加快,镀层结晶细致。当电流密度过高时,接近极限电流密度时,电沉积过程主要为扩散控制,阴极附近放电金属离子贫乏,金属离子易在棱角和突出部位放电,出现结瘤或枝状结晶,因而形成疏松的粗大晶粒^[9]。

镀液 pH 值表示了镀液中游离酸的含量。镀液中含有一定量的游离酸,一方面可提高溶液的电导率,降低槽电压,另一方面可在一定程度上提高阴极极化,以获得较细晶粒的镀层,更重要的是可以防止主盐的水解^[9]。在锡或铜的简单盐电解液中加入过量的游离酸并不会引起氢气的大量析出,是因为锡或铜都是在较正的电势下沉积的,而且氢在这些金属上具有较高的过电势。但是在本文所研究的含有大量配位剂的三元合金镀液中,氢气的析出比金属的共沉积要更容易一些,所以当 pH 值为 4.5 时,镀层表面为明显的屋脊状(图 7b),并且有深的凹槽和空洞,这是由于析氢比较严重造成的。当 pH 值为 6.5 时,镀层仍比较平整,结晶比较细致,仅有少量的大晶粒出现,这可能是因为 pH 值提高后,阴极极化降低导致的。

温度为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时所得到的镀层的晶粒比 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$

时得到的镀层(图 3)细致,而温度为 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时得到的镀层(图 7c)晶粒则变得粗大,且疏松多孔,此时镀层表面有白色条纹。这是由于镀液温度升高,不仅增大了离子的扩散速度,导致浓差极化降低,而且较高的温度使放电离子具有更大的活化能,电化学极化也降低了,上述两方面引起的阴极极化的降低,促使了粗晶镀层的形成^[9]。尽管升高温度可以增加盐类的溶解度,改善镀液分散能力,提高生产效率,但是对于本文所研究的含有大量配合物且 Sn^{2+} 易被氧化的镀液体系,温度控制在室温附近比较合适。

3 结 论

在弱酸性甲磺酸盐-碘化物体系中电沉积 Sn-Ag-Cu 合金时,沉积过程符合正则共沉积机制。镀液中 Sn^{2+} 和 Ag^{+} 浓度改变对镀层晶粒大小影响较大,浓度过高或过低都会使镀层结晶粗大。 Cu^{2+} 浓度的改变对镀层的平整度影响较大,浓度过高或过低都会形成屋脊状的镀层。 Ag^{+} 浓度或 Cu^{2+} 浓度过高,会导致形成粉末状镀层。因此,为得到合格的 Sn-Ag-Cu 合金镀层,必须严格控制镀液中 Sn^{2+} 、 Ag^{+} 、 Cu^{2+} 的浓度及其相对含量。随着电流密度的提高镀层中电势较正的银、铜含量下降,镀液 pH 值变化对镀层组成影响较小,温度升高不能增加阴极扩散层中银配合物和铜配合物的浓度,因此镀层中银和铜的含量随温度的升高而减少。电流密度增加、pH 值下降、温度降低,都能增大阴极极化,使镀层结晶细致,但电流密度过高、pH 值过低,以及温度过高或过低,都会导致形成粗大的结晶。

参考文献:

- [1] Li D Z, Liu C Q, Conway P P. *Mater. Sci. Eng.*, **2005**,A391:

- 95~103
- [2] Kim K S, Huh S H, Suganuma K. *J. Allo. Comp.*, **2003**,**352**: 226~236
- [3] Ozga P. *Arch. Metal. Mater.*, **2003**,**51**:413~421
- [4] Kaneko N, Komatsu M, Kurashina T, et al. *Electrochem. (JAP)*, **2005**,**73**:951~955
- [5] Mitsunobu Fukuda, Kohei Imayoshi, Yasumichi Matsumoto. *Surf. Coat. Tech.*, **2003**,**169~170**:128~131
- [6] Zhang J Q, An M Z, Chang L M, et al. *Electrochim. Acta*, **2008**,**53**:2637~2643
- [7] Kim Bioh, Ritzdorf Tom. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**,**150**:C53~C60
- [8] QIAO Mu(乔 木), XIAN Ai-Ping(洗爱平), SHANG Jian-Ku(尚建库). *Acta Metallurgica Sinica(Jinshu Xuebao)*, **2004**, **40**:822~826
- [9] AN Mao-Zhong(安茂忠). *Theory and Technology of Electroplating*(电镀理论与技术). Harbin: Harbin Institute of Technology Press, **2004**.