

碱性焦磷酸盐镀液电镀 Sn-Ag 无 Pb 钎料的研究 *

乔 木¹⁾ 洗爱平¹⁾ 尚建库^{1,2)}

1) 中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016

2) Department of Materials Science and Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL 61801, USA

摘 要 电子封装无 Pb 化进程中, 对无 Pb 钎料可焊性镀层技术的发展和應用提出了要求. 本文给出一种碱性焦磷酸盐镀液及其电沉积工艺, 以获得 Sn-Ag 无 Pb 焊料的可焊性镀层. 研究了镀液中的主盐浓度、电流密度、镀液温度及搅拌等工艺条件对镀层中 Ag 含量及镀层表面形貌的影响.

关键词 无 Pb 焊料, 电镀, Sn-Ag 合金, 电子封装

中图分类号 TQ153

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2004)08-0822-05

ELECTRO-DEPOSITION OF Sn-Ag LEAD-FREE SOLDER BY ALKALINE PYROPHOSPHATE BATH

QIAO Mu¹⁾, XIAN Aiping¹⁾, SHANG Jianku^{1,2)}

1) Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) Department of Materials Science and Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL 61801, USA

Correspondent: XIAN Aiping, professor, Tel: (024)23971701, E-mail: ap.xian@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50228101) and National High Technical Research and Development Programme of China (No.2002AA322040)

Manuscript received 2003-07-10, in revised form 2003-10-16

ABSTRACT In the road-line map of the lead-free soldering for electronic packaging, the development and application of the lead-free solder coating on Cu matrix is a key step. In this paper, an alkaline pyrophosphate bath and the electroplating processing is developed for a Sn-Ag lead-free solder coating. The research results are focused at effects of the bath composition and the processing parameters on silver content and morphology of the coating, the processing parameters include cathodic current density, bath temperature and agitation.

KEY WORDS lead-free solder, electroplating, Sn-Ag alloy, microelectronic packaging

随着现代电子工业的快速发展, 国内外对电子焊料的需求量和消耗量正迅速增加. 由于传统的 Sn-Pb 合金焊料含有大量的 Pb(37%—40%, 质量分数, 下同), Pb 污染对人类健康和自然环境保护构成了严重的威胁. 寻找替代 Sn-Pb 焊料的无 Pb 焊料的工作变得十分迫切. 由于 Sn-Pb 共晶焊料 (Sn-37%Pb) 是一种工艺性能优异的合金焊料, 且使用性能良好, 到目前为止, 人们还没有找到一种理想的无 Pb 焊料可全面替代现有的含 Pb 焊料. 在

电子产品无 Pb 化的路线图中, 除了研究新的无 Pb 焊料合金体系外, 无 Pb 焊料可焊性镀层是重要的一环. 在镀层合金体系选择中, Sn-Ag 合金镀层具有较好的耐蚀性和可焊性, 特别是 Sn-3.5%Ag 共晶合金^[1-3]最有发展前景. 目前工艺上可用含有氰化物^[4-6]的 Sn-Ag 合金镀液进行制备; 由于这类合金镀液含有剧毒氰化物, 因而受到很大限制. 国内外正在寻找无氰 Sn-Ag 电镀液以制备合金可焊性镀层^[2,5-9], 在这些报道中以酸性镀液居多, 而酸性镀液往往存在镀液稳定性问题^[4,5,9,10]. 碱性镀液的报导较少, 主要为高 Ag 配方^[2,6], 本工作探索采用一种碱性焦磷酸盐电沉积 Sn-Ag 合金镀层工艺, 并对镀层中 Ag 含量的控制、表面形貌、相结构进行了研究.

* 国家自然科学基金项目 50228101 和国家 863 计划项目 2002AA322040 资助

收到初稿日期: 2003-07-10, 收到修改稿日期: 2003-10-16

作者简介: 乔 木, 男, 1974 年生, 硕士

1 实验方法

采用 HDV7 恒电位仪进行电镀, 恒电流方式. 镀层

的表面形貌用扫描电镜 (PHILIPS XL-30 FEG) 观察, 镀层的成分采用扫描电镜自带的 EDS 测定, 使用日本理学 (Rigaku) D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪确定合金镀层的相结构, 采用划痕法和弯曲法来检验镀层与基底材料的结合力。

1.1 镀前处理

工业上可焊性镀层一般都是镀覆在 Cu 上, 因此, 本工作采用的试样为纯 Cu 片, 尺寸为 20 mm×10 mm×1 mm. 电镀前先用 400 号-1000 号砂纸逐次磨光 Cu 片表面, 除去试样表面的氧化层以及各种划痕、毛刺等宏观缺陷。

采用化学方法除去表面油污, 配方如下:

碳酸钠 (Na ₂ CO ₃)	10—20 g/L
磷酸钠 (Na ₃ PO ₄)	10—20 g/L
洗涤剂	2—4 g/L

上述除油液加热至 70—80 ℃, 将试样放入除油溶液中浸泡、刷洗, 用清水反复冲洗干净, 最后进行酸洗. 酸洗的作用在于中和碱洗后试样表面残留的碱液, 并除去试样表面极薄的氧化膜并使表面活化 (浸蚀). 采用 5% 稀硫酸溶液进行弱浸蚀 3 min 左右. 经此处理后, 试样表面仍保持光亮。

1.2 基础镀液的组成及工艺条件

经过大量的实验, 确定了焦磷酸钾和碘化物镀液体系的 Sn-Ag 合金电镀工艺, 基本镀液组成和工艺条件如表 1 所示. 其中, SnSO₄ 和 AgI 是主盐, 其含量直接关系到镀液中不同金属离子的浓度和相对比值, 从而直接影响合金镀层的化学组成. 焦磷酸钾为 Sn²⁺ 的络合剂, 也用于有效的防止镀液中 Sn²⁺ 的水解和氧化; 碘化钾为 Ag⁺ 的络合剂, 它对于改变镀液中 Ag 的电极电位, 在阴极表面实现 Sn-Ag 共沉积有重要作用, 同时它也抑制镀液中 Ag⁺ 与 Sn²⁺ 的置换析出, 后者会引起镀液分解失效. 另外, 焦磷酸钾和碘化钾还起到导电盐的作用, 增加了电镀液的导电性, 改善了镀液的分散能力. 表中所有合金镀液均十分稳定, 在常温下放置 3 个月以上仍能保持澄清, 无沉淀出现。

电镀工艺流程为: 镀前处理 - 施镀 - 水洗 - 吹干 - 检验.

表 1 镀液组成及工艺条件

Table 1 Bath composition and operating condition

Composition and condition	Bath No.					
	1	2	3	4	5	6
K ₂ P ₂ O ₇ , mol/L	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
KI, mol/L	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
SnSO ₄ , mol/L	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
AgI, 10 ⁻³ mol/L	25.5	10.2	7.7	5.1	1.7	2.5
pH	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
Bath temperature	room temperature					

2 实验结果

2.1 镀液组成的影响

图 1 为镀液其它组分均相同、镀液中 Ag⁺ 浓度不同与所获得的 Sn-Ag 镀层成分的关系 (室温 15 ℃, 阴极电流密度为 5 mA/cm²). 从图 1 中可以看出, 随着镀液中 Ag 离子的浓度 (实质上是 Ag 离子 /Sn 离子的比值) 的增加, 镀层中 Ag 的含量呈线性增加, 说明在目前的工艺条件下, 该镀液中 Sn-Ag 合金共沉积过程受阴极扩散层中 Ag 离子浓度的控制。

2.2 电镀工艺条件对合金镀层成分的影响

2.2.1 电流密度对合金镀层成分的影响 图 2 表明电流密度与镀层中 Ag 含量的关系 (室温 28 ℃, 6 号镀液). 从图 2 中可以看出, 随着电流密度的增大, 镀层中 Ag 含量迅速减少, 当电流密度 >4 mA/cm² 时, 镀层中 Ag 含量随电流密度降低的趋势变缓. 它表明在低电流密度下, 镀液中的 Ag 将优先在阴极表面析出, 但由于镀液中的 Ag 离子浓度很低, Ag 沉积的速度存在一个上限, 随着电流密度的增大, Ag 迅速接近极限电流, 因此

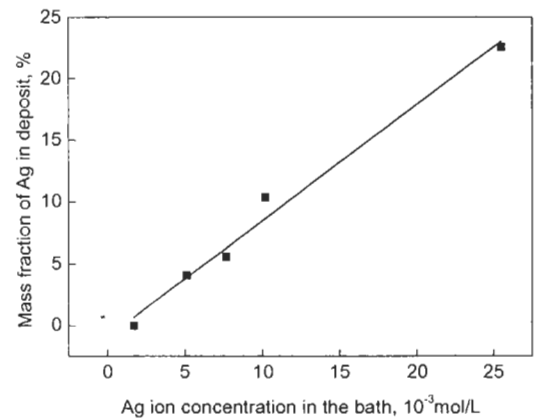


图 1 镀液中 Ag 离子浓度与镀层中 Ag 含量的关系

Fig.1 Relationship of Ag ion concentration in the bath with Ag content in deposit (15 ℃, 5 mA/cm²)

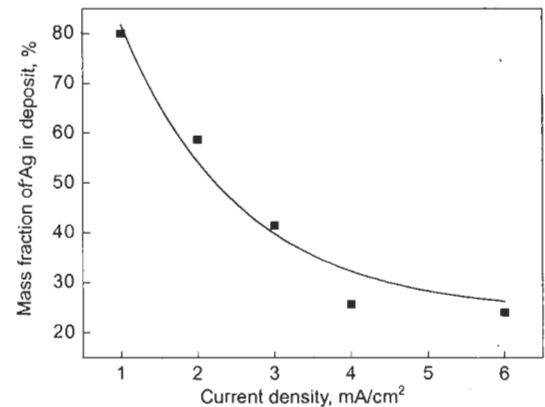


图 2 阴极电流密度与镀层中 Ag 含量的关系

Fig.2 Relationship between the cathode current density and Ag content in the deposit alloy (28 ℃, bath No.6)

提高电流密度有利于提高镀层中电位较负的金属 Sn 的含量. 同时电流密度增大导致阴极极化增大, 使 Sn 的析出电位正移, 后者也有利于电位较负的金属 Sn 的沉积.

2.2.2 温度对合金镀层成分的影响 图 3 为采用 6 号镀液制备的 Sn-Ag 合金镀层中 Ag 含量与温度的关系 (电流密度为 5 mA/cm^2). 图 3 表明, 合金镀层中 Ag 含量随温度的升高而增加, 当温度从 15°C 升高到 50°C 时, Ag 含量由 4% 升高到接近 40%, 因此精确控制温度十分重要. 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. 由于阴极扩散层中金属离子浓度的增加有利于电位较正的金属 Sn 的沉积, 因此, 当合金共沉积中 Ag 含量受扩散控制时, 温度升高, 则电位较正的 Ag 会优先析出.

2.2.3 搅拌对合金镀层成分的影响 图 4 为在室温、阴极电流密度为 5 mA/cm^2 条件下, 分别采用镀液搅拌与不搅拌工艺所获得的合金镀层成分对比. 从图中可以看出, 在其它条件相同的情况下, 搅拌镀液会迅速提高

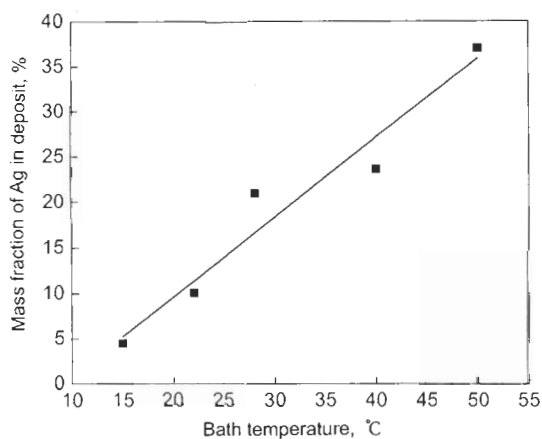


图 3 镀液温度对镀层成分的影响

Fig.3 Effect of bath temperature on Ag content in deposit (5 mA/cm^2 , bath No.6)

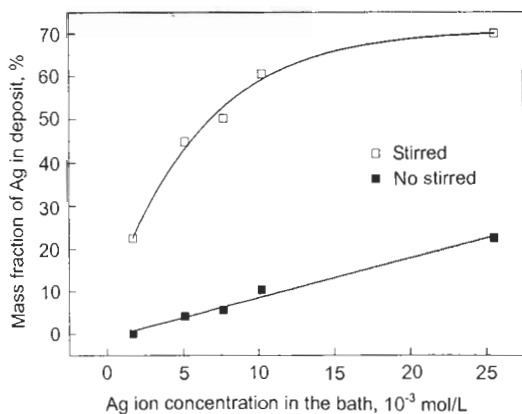


图 4 搅拌对镀层 Ag 含量的影响

Fig.4 Effect of stirring on Ag content in deposit (about 20 rpm, room temperature, 5 mA/cm^2)

合金镀层中 Ag 的含量, 这与 2.1 节中的结果一致. 原因是搅拌镀液或阴极移动, 能降低阴极扩散层厚度, 提高阴极扩散层中银离子的浓度, 从而在相同的条件下, 提高 Ag 沉积的比例, 直接影响合金镀层的成分. 在 Sn-Ag 合金共沉积过程中, 由于金属在阴极的沉积比率不同, 造成扩散层中不同金属离子浓度的比率与镀液本体浓度有很大差异, 搅拌可以导致扩散层中相对贫化的 Ag 离子浓度增加, 使之接近镀液本体浓度, 有利于电位较正的 Ag 优先沉积. 图 4 还表明, 镀层中 Ag 含量增加到一定程度后, 镀液搅拌对镀层中 Ag 含量的影响逐渐减小.

2.3 合金镀层的表面形貌

图 5 为采用 6 号镀液在不同电流密度下获得的 Sn-Ag 合金镀层的表面 SEM 照片. 从图 5a 中可以看出,

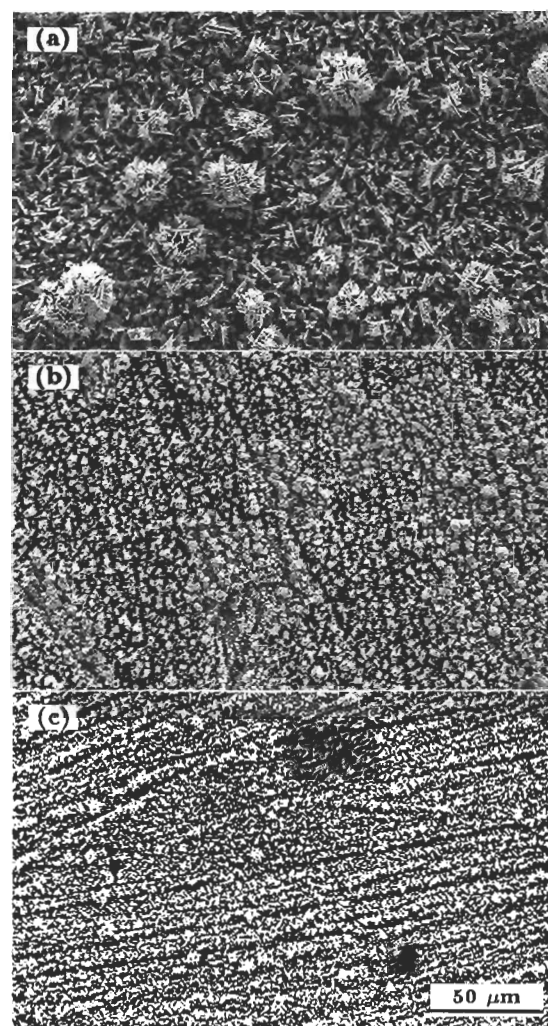


图 5 不同电流密度下得到的 Sn-Ag 合金镀层的表面形貌

Fig.5 SEM images of Sn-Ag alloy films electrodeposited in bath No.6 at various current densities, showing grain refined with decreasing current density
(a) 6 mA/cm^2 , 24%Ag in deposit
(b) 3 mA/cm^2 , 41%Ag in deposit
(c) 2 mA/cm^2 , 59%Ag in deposit

镀层表面为较细小的棱锥状晶粒, 上面分布着少量团簇状颗粒. 随着电流密度的下降, 镀层中 Ag 含量增加, 镀层晶粒逐渐细化, 表面分布的团簇状颗粒也大大减少, 并且棱锥状晶粒显著细化. 镀层的表面形貌还与镀液成分和搅拌有关. 图 6 采用不同 Ag 离子浓度的镀液、在电流密度为 5 mA/cm^2 及搅拌条件下获得的镀层表面形貌 SEM 照片. 从图 6a 中可看出, 当镀液中 Ag 离子浓度较低时, 在搅拌条件下, 合金镀层表面为较小的块状晶, 并分布着较多的团状颗粒, 后者为枝晶状; 随着镀液中 Ag 离子浓度的增加, 在镀层表面的块状晶粒更加细小, 团状颗粒变少和变大, 如图 6b 和 c 所示. EDS 结果表明, 该团状颗粒在成分上与镀层表面的细晶部位没有太大的差别, 均

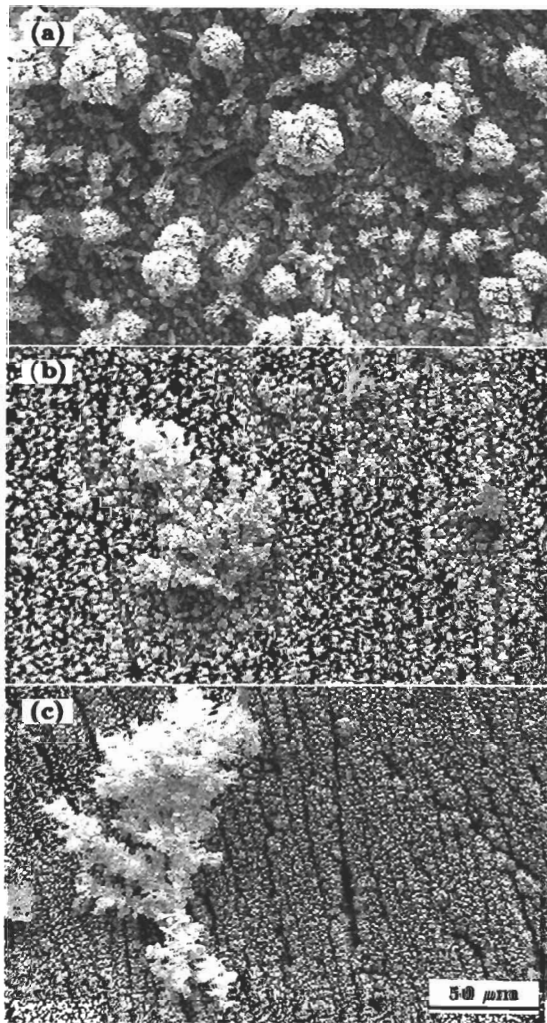


图 6 不同 Ag^+ 浓度的镀液对 Sn-Ag 合金镀层表面形貌的影响

Fig.6 SEM morphologies of Sn-Ag alloy films by different baths under stirring at current density of 5 mA/cm^2 (room temperature, about 2rpm), EDS showing the block-like particles having the same composition as the fine grains

- (a) 23%Ag in deposit (bath No.5)
- (b) 50%Ag in deposit (bath No.3)
- (c) 70%Ag in deposit (bath No.1)

为 Sn-Ag 合金.

2.4 合金镀层的相结构

图 7 为 Ag 含量分别为 4% 和 70% 的 Sn-Ag 合金镀层的 X 射线衍射图谱. 从图 7 中可以看出, Sn-Ag 合金镀层由 $\beta\text{-Sn}$ 相和 Ag_3Sn 相组成, 这与 Sn-Ag 合金平衡相图基本一致^[11]. 图谱中 Cu 的衍射峰来自基底材料. 随着镀层中 Ag 含量的增加, 衍射图谱中 $\beta\text{-Sn}$ 相的衍射峰强度明显减弱.

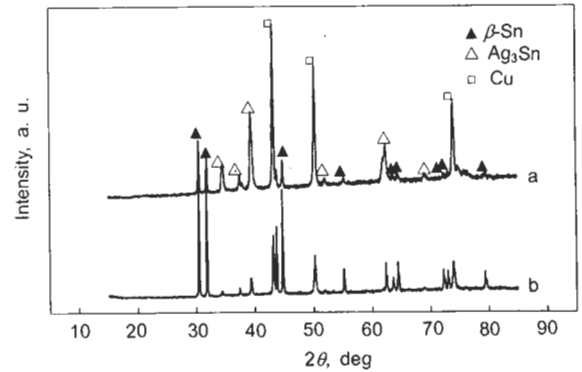


图 7 不同 Ag 含量的 Sn-Ag 合金镀层 X 射线衍射图

Fig.7 X-ray diffraction patterns for Sn-Ag alloy films having 70% Ag (a) and 4% Ag (b)

2.5 镀层结合性能测试

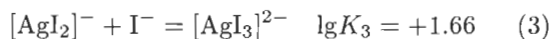
合金镀层与基底材料结合力良好. 将镀样弯曲直至折断, 在折断处没有出现镀层的剥离现象. 划痕实验结果也表明, 镀层与基底的结合力良好, 在划痕处没有发现有起皮、脱落等现象.

3 讨论

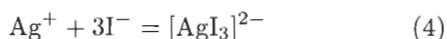
在一个真实共扼体系中, 要实现镀液中两种金属离子在电极上共沉积, 最基本的条件之一就是两种金属离子在阴极上的还原电位尽可能趋于相同^[12]. 在室温条件下 (25°C) Ag 的标准电极电位 $\phi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^\circ = 799 \text{ mV}$, 远高于 Sn 的标准电极电位 $\phi_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}}^\circ = -136 \text{ mV}$, 在简单离子放电的情况下, 电位较正的 Ag 必然会单独优先沉积, 而不会形成合金.

选择络合剂最重要的判据是络合离子的不稳定常数和镀液本身的化学稳定性^[13]. 在 Ag 离子的无氧络合物中, 不稳定常数较大的络合物有硫化己酰胺 (不稳定常数 $\lg K = -14.7$), 碘化物 (不稳定常数 $\lg K = -13.4$) 和硫脲 (不稳定常数 $\lg K = -13.2$)^[14] 等, 已有的研究发现在添加硫化己酰胺的焦磷酸盐镀液中, 镀液不稳定, 镀液中 Ag 离子易于还原析出, 而添加硫脲的镀液中, Sn 离子易于在 Cu 表面发生置换反应^[9]. 本工作的结果表明, 碘化钾是一种较好的 Ag 络合剂, 除了它与 Ag 离子络合物的不稳定常数较大外, 配制的镀液化学性质十分稳定, 同时在 Cu 表面也未发现存在 Sn 或 Ag 置换反应, 镀层与基底结合良好.

镀液中 I^- 与 Ag^+ 的络合是分步进行的^[15]



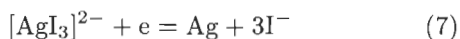
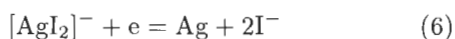
总的络合反应为



累积不稳定常数为

$$\lg K_u = -(\lg K_1 + \lg k_2 + \lg K_3) = -13.4 \quad (5)$$

由上述分析可知, 在采用 KI 为 Ag^+ 络合剂时, 络合液中简单离子 Ag^+ 的浓度极小, 直接在电极上放电的将主要是双配位和三配位的络离子 $[AgI_2]^-$ 和 $[AgI_3]^{2-}$, 它们在阴极上放电反应为



由方程 (6), (7) 计算络合物还原的平衡电极电位为

$$\varphi_B = \varphi_{Ag/[AgI_2]^-}^0 + (RT/F) \ln(a_{[AgI_2]^-} / a_{I^-}^2) \quad (8)$$

$$\varphi_B = \varphi_{Ag/[AgI_3]^{2-}}^0 + (RT/F) \ln(a_{[AgI_3]^{2-}} / a_{I^-}^3) \quad (9)$$

显然, Ag 在阴极上析出的电极电位被改变了, 由于络合离子比较稳定较难还原, 作为结果, Ag 的优先沉积将被大大抑制, 因而有利于 Sn-Ag 共同沉积, 同时由式 (8), (9) 可知, 游离碘离子的浓度也影响 Ag 析出的平衡电位大小, 碘离子浓度越大时, 平衡电位越负, 越有利于抑制 Ag 在电极上优先析出。

实验结果表明, 在碱性焦磷酸盐镀液电镀过程中, 在低电流密度情况下, 电位较正的 Ag 仍然具有优先在阴极表面析出的倾向, 是一种正常共沉积机制. 电极表面的沉积除了热力学因素以外, 还受动力学因素控制. 由于镀液中银盐添加量很少, 随着电镀电流密度增大, 阴极扩散层中有限的 Ag 离子的浓度及镀液中有限的输运速度限制了 Ag 的电沉积过程, 使之迅速达到极限电流^[16], 作为结果, 电流密度继续增大时, 镀层中 Ag 含量下降. 提高熔液中的银盐浓度、提高温度和电镀过程中进行搅拌, 都是提高阴极扩散层中 Ag 离子浓度的措施, 因此均会提高镀层中 Ag 的含量. 综合这些结果, 以及 Sn/Ag 二元系不易形成固溶体合金等特点, 这种镀液的阴极沉积过程符合正则共沉积机制^[13], 即电位较正的金属含量主要受扩散过程控制. 理想的可焊性镀层成分应为共晶的 Sn-3.5% Ag ^[1-3,9], 且镀液应保持相对稳定, 而要达到这一目标, 还有许多工作要做。

4 结论

研究了 Sn-Ag 合金的电镀工艺以替代传统 Sn-Pb 合金可焊性镀层: 采用碱性焦磷酸盐合金镀液获得了 Ag 含量在 4%—80% 之间的 Sn-Ag 合金镀层. 实验结果表明: 合金镀层中 Ag 含量与镀液中 Ag 离子浓度、阴极电流密度、温度及搅拌条件密切相关, 减小阴极电流密度, 提高镀液中 Ag 离子浓度、电镀温度及采用搅拌, 均增加镀层中 Ag 含量. Sn-Ag 合金镀层的表面形貌为细小的棱锥状晶粒, 上面分布着少量团簇状颗粒, 后者为枝晶; 在搅拌的条件下, 随着镀液中 Ag 含量增加, 镀层表面形貌转为细小的块状晶; Sn-Ag 合金镀层的主要相组成为 β -Sn 相和 Ag_3Sn 化合物, 与 Sn-Ag 合金平衡相图基本一致. 根据这些特点, 分析了该合金为正则共沉积机制。

赵洪星实验师在实验中提供了许多帮助, 姜晓霞研究员对本工作提供了不少有益的建议, 在此作者一并表示感谢。

参考文献

- [1] Tu Z M, Zhang J S, Yang Z L. *Mater Prot*, 2001; 34(8): 1 (屠振密, 张景双, 杨哲龙. 材料保护, 2001; 34(8): 1)
- [2] Arai S, Watanabe T. *Mater Trans JIM*, 1998; 39(4): 439
- [3] Futiwara Y, Yarmizu Y, Enomoto H, Narahara T, Funada K. *J Jpn Inst Met*, 1999; 50(12): 1173
- [4] Cai J Q. *Electroplat Pollut Control*, 2002; 22(3): 8 (蔡积庆. 电镀与环保, 2002; 22(3): 8)
- [5] Wang L L. *Plat Finish*, 1999; 21(4): 42 (王丽丽. 电镀与精饰, 1999; 21(4): 42)
- [6] Wang L L. *Plat Finish*, 1997; 19(2): 44 (王丽丽. 电镀与精饰, 1997; 19(2): 44)
- [7] Nawafune H, Shiba K, Mizumoto S, Takeuchi T, Aoki K. *J Jpn Inst Met*, 2000; 51(12): 1234
- [8] Nawafune H, Shiba K, Kitamura H, Mizumoto S, Takeuchi T, Aoki K. *J Jpn Inst Met*, 1998; 49(7): 759
- [9] Kondo T, Obata K, Takeuchi T, Masaki S. *Plat Surf Finish*, 1998; 2: 51-55
- [10] Xiao Y J. *Electroplat Finish*, 2001; 20(4): 20 (肖友军. 电镀与涂饰, 2001; 20(4): 20)
- [11] Thaddeus B M. *Binary Alloy Phases Diagrams*, Ohio: William W. Scott, Jr. 1990: 96
- [12] Huang Z X. *Practical Electroplating Technique*, Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 165 (黄子勋. 实用电镀技术, 北京: 化学工业出版社, 2002: 165)
- [13] Huang Z X, Wu C S. *Principles of Electroplating*, Beijing: China Agriculture Press, 1982: 57 (黄子勋, 吴纯素. 电镀原理, 北京: 中国农业出版社, 1982: 57)
- [14] Sriveeraraghavan S, Krishnan R M, Natarajan S R. *Met Fin*, 1989; 87(5-6): 115
- [15] Yin Y J. *University Chemistry Handbook*, Jinan: Shandong Science and Technology Press, 1985: 320 (印永嘉. 大学化学手册, 济南: 山东科学技术出版社, 1985: 320)
- [16] Tu Z M. *Principles and Technology of Alloy Electroplating*, Beijing: National Defense Industry Press, 1993; 57 (屠振密. 电镀合金原理与工艺, 北京: 国防工业出版社, 1993; 57)