

[文章编号] 1004- 0609(2001)S1- 0202- 04

甲基磺酸盐镀液体系可焊性合金镀层的工艺^①

于海燕¹, 梁成浩¹, 王 兵²

(1. 大连理工大学 化工学院, 大连 116012; 2. 沈阳工业大学 理学院, 沈阳 110023)

[摘 要] 研究了一种新型可焊性镀层—含银量 3% 的锡银合金的电镀工艺, 选择甲基磺酸亚锡和甲基磺酸银为主盐, 柠檬酸钠、碘化钾和三乙醇胺为络合剂, 研制了镀覆含银量为 3% 的最佳镀液配方和施镀工艺条件。通过对镀层可焊性、抗高温氧化性能和表面接触电阻等性能的考察发现, 低含银量的锡银合金镀层性能优于锡铅合金镀层, 且镀液成分简单、性能稳定、无毒无害, 具有广泛的应用前景。

[关键词] 电镀; Sn-Ag 合金; 可焊性镀层

[中图分类号] TQ 153.2

[文献标识码] A

在当代电子工业和电器工业中, 可焊性能影响到整机质量, 电镀可焊性镀层能够大大提高电子元件的可焊性能, 使电子元器件生产工艺大为简化, 同时降低生产成本。近年来, 由于波峰焊和自动群焊技术的广泛应用, 对电子元器件(特别是引线)可焊性的要求进一步提高, 工业上采取的措施是在元件表面镀覆含铅 10% 的锡铅合金镀层, 但锡铅合金镀层有其自身的严重弱点。首先, 其外观不如纯锡镀层美观。另外, 有研究结果表明^[1~3], 锡铅合金镀层中存在着锡中溶有铅的 β 固溶体相和铅中溶有锡的 α 固溶体相, 由于两相间的原电池作用, 合金层表面较纯锡更易于氧化, 抗氧化能力较差, 导致其光泽和可焊性能变劣。而且, 铅的毒害性较强, 随着环保的要求不断提高, 使得其在生产中的应用受到限制。因此, 研究可焊性好、抗氧化性能高, 符合环境保护要求的新型可焊性镀层及其电镀工艺具有生产实际的意义。对此, 本文研究了一种新型可焊性镀层—低含银量的锡银合金电镀工艺, 并考察了其镀层和镀液性能。

1 实验

1.1 镀液配方和镀覆条件

镀覆含银 3% 的镀液配方和镀覆条件见表 1。Hull 槽实验采用 276 mL Hull 槽, 总电流为 1.0 A (通电 10 min)。

1.2 镀液和镀层的分析测试

以原子吸收分光光度法和 EDS 能量散射谱分析镀液和镀层中二价锡、银和其它物质的含量。

用远近阴极法测定均镀能力、内孔法测定镀液的深镀能力、增重法测定沉积速度、库仑计法测定阴极电流效率。以 IBM 兼容机通过 AD/DA 卡控制 HDV7C 恒电位仪测试阴极极化曲线。

用扫描电镜观测镀层表面形貌, 镀层高温氧化实验条件为 190 ± 2 °C 下放置 1 h, 采用离子探针分析镀层高温氧化后表面氧的含量, 以润湿称重法测试镀层可焊性、伏安法测试镀层表面接触电阻。

表 1 镀液配方和镀覆条件

Table 1 Bath components and plating conditions

Methanesulfonate tin	Methanesulfonate silver	Sodium citrate	Potassium iodide		
0.15~0.25 mol·L ⁻¹	0.004~0.006 mol·L ⁻¹	0.6~1.0 mol·L ⁻¹	3.0~4.0 mol·L ⁻¹		
Triethanolamine	Brightener	Current density	pH	Temperature	
0.4 mol·L ⁻¹	20 mL·L ⁻¹	0.3~5.0 A·dm ⁻²	4.5~5.5	Room temperature	

2 实验结果与分析

2.1 电镀工艺

光亮剂由主光亮剂(芳香醛的衍生物)、辅助光亮剂(胺类或肟类)、低级脂肪醛和表面活性剂组成。图 1 为 Hull 槽实验结果, 图中光亮区电流密度范围为 0.3~5.0 A·dm⁻², 电流密度范围宽广, 对生产实际应用价值。

① [收稿日期] 2000- 11- 10; [修订日期] 2001- 02- 28

[作者简介] 于海燕(1967-), 男, 讲师, 硕士研究生。

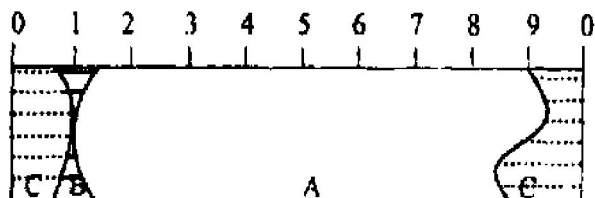


图 1 光亮剂的 Hull 槽试验结果

Fig. 1 Hull cell test results of brighteners
(Graph: A —Bright; B —Half bright; C —Grey)

Sr-3.0Ag 和 Sr-10Pb 镀层的扫描电镜形貌示于图 2。在两种镀液中加入光亮剂后, 镀层结晶均变得细致。Sr-3.0Ag 镀层比 Sr-10Pb 镀层的结晶更为细致。

Sr-3.0Ag 和 Sr-10Pb 两种镀液阴极极化曲线测试结果示于图 3。两种镀液中加入光亮剂后, 对阴极极化均有较大程度的影响。Sr-Ag 镀液比 Sr-Pb 镀液的阴极极化率更大, 因此镀层结晶更为细致。由于在电沉积过程中阴极表面的结构十分复杂, 光亮剂在阴极表面的作用机理也难以清晰地描述。一般认为, 由于光亮剂所具有的特殊结构, 其分子(或离子)能够在阴极表面产生吸附, 占据金属离子还原时在晶格上的生长点, 使晶粒不能沿原有生长线或生长点长大, 因而在电沉积过程中形成数

目众多的细小晶粒, 使镀层致密光亮^[9]。

研究表明, 在镀液中其它成分及工艺条件不变的情况下, 镀层中 Ag 含量随镀液中 Ag^+ 含量的增加、镀液 pH 值的降低、镀液中光亮剂浓度的增加和阴极电流密度的减少而增加, 镀液温度对镀层中 Ag 含量的影响不大。

镀液均镀能力 $T = 92.9\%$, 深镀能力好, 在 25°C 下, 阴极电流密度 $J_k = 3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时, 沉积速度为 $90 \sim 110 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$, 阴极电流效率为 99% 。

2.2 镀层性能

高温氧化前后的可焊性测试结果表明, 当镀层银含量达到 3% 以上时, 高温氧化后可焊性能够较好地保持, 确定镀层最佳银含量为 3% (Sr-3.0Ag)。表 2 示出高温氧化前后 Sr-3.0Ag 合金镀层与 Sr-10Pb 合金镀层可焊性的测试结果。

实测润湿力数值越接近理论润湿力数值, 可焊性越好。可见经高温氧化后, Sr-3.0Ag 合金镀层可焊性明显优于 Sr-10Pb 合金镀层。

图 4 示出采用离子探针分析镀层表面氧量的结果。

经相同条件的高温氧化实验后, Sr-3.0Ag 合金镀层表面氧含量大大低于 Sr-10Pb 合金镀层, 表明 Sr-3.0Ag 合金镀层抗高温氧化性明显优于 Sr-

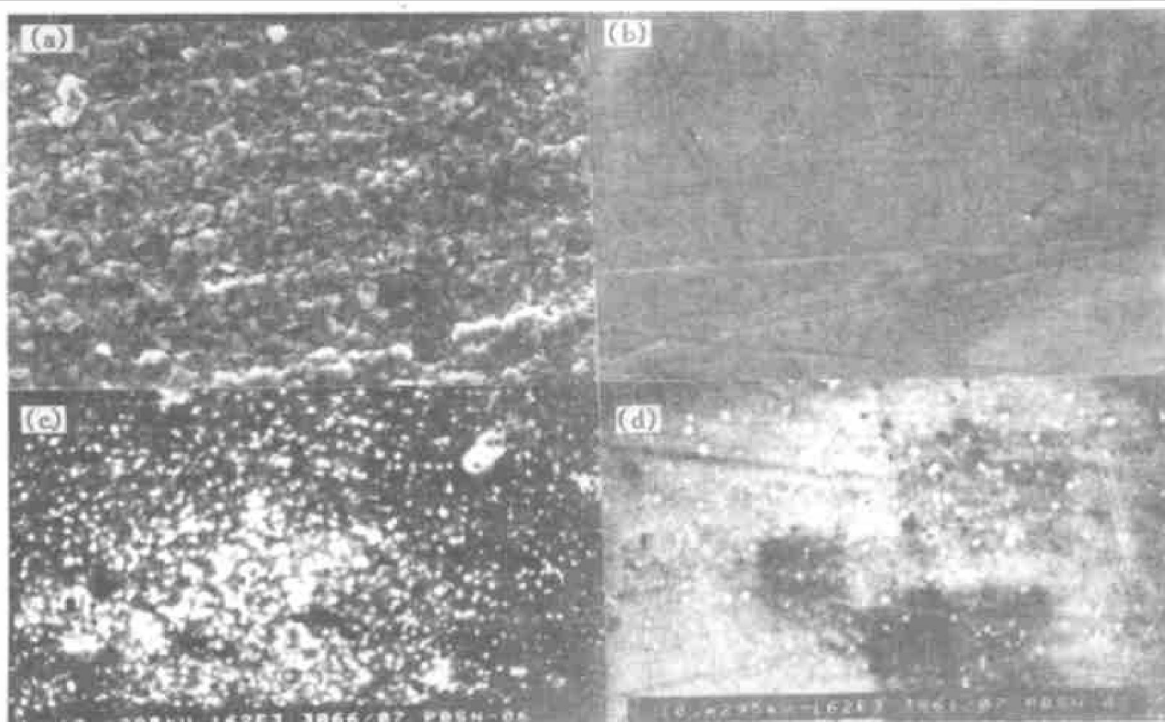


图 2 镀层的扫描电镜组织

Fig. 2 SEM micrographs of coatings

(a) —SnAg without brightener; (b) —SnAg with brightener; (c) —SnPb without brightener; (d) —SnPb with brightener

表 2 Sn-3.0Ag 镀层与 Sn-10Pb 镀层可焊性和抗高温氧化能力

Table 2 Solderability test of Sn-3.0Ag and Sn-10Pb coatings
(theoretical wetting force: -88×10^{-5} N)

Type	Condition	3s wetting force 10^{-5} N	Wetting time /s
Sn-10Pb	Normal	- 83	1.0
Sn-3.0Ag	Normal	- 85	1.1
Sn-10Pb	After baking	- 54	1.3
Sn-3.0Ag	After baking	- 78	1.1

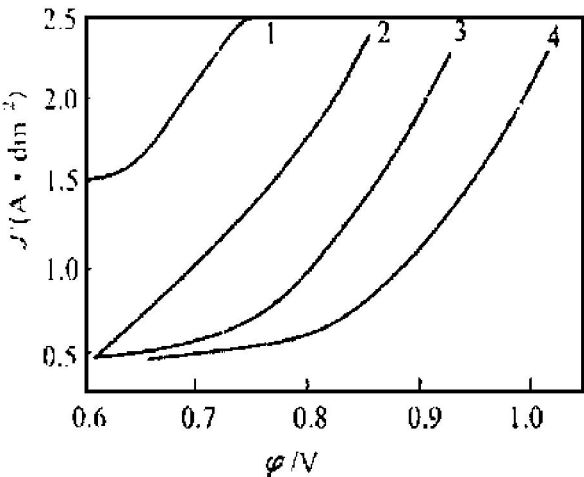


图 3 阴极极化曲线

Fig. 3 Cathodic polarization curve

1—SnPb without brightener; 2—SnAg without brightener
3—SnPb with brightener; 4—SnAg with brightener

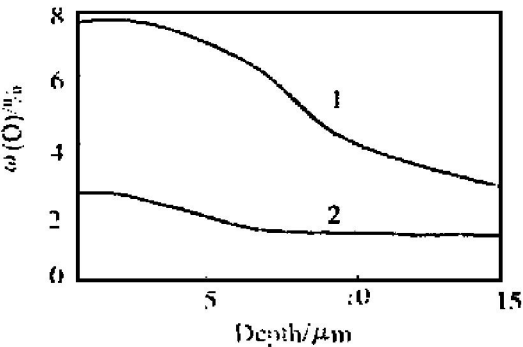


图 4 SnPb 镀层和 SnAg 镀层表面氧含量的纵向分布

Fig. 4 Vertical distributions of surface oxygen content

10Pb 合金镀层。

镀层表面接触电阻测量结果 Sn-3.0Ag 镀层 0.0026 Ω, Sn-10Pb 镀层 0.0043 Ω。Sn-3.0Ag 合金镀层接触电阻小, 导电性好。

实验结果表明, 含银 3% 的锡银合金镀层的可焊性优于锡铅合金镀层, 其抗高温氧化能力明显优

于后者, 表面接触电阻也小于后者。含银量低于 3% 的镀层, 其抗氧化能力差, 含银量高于 3% 的镀层, 将造成银资源的浪费。因此选择含银量 3% 的锡银合金镀层作为可焊性镀层替代锡铅合金镀层。

3 结论

研究了一种新型可焊性镀层—低含银量(含银 3%) 的锡银合金电镀工艺, 选择甲基磺酸亚锡和甲基磺酸银为主盐, 柠檬酸钠、碘化钾和三乙醇胺为络合剂, 研制了镀覆含银量为 3% 的最佳镀液配方和施镀工艺条件。通过对镀层可焊性、抗高温氧化性能和表面接触电阻等性能的考察, 发现低含银量的锡银合金镀层性能优于锡铅合金镀层, 且镀液成分简单、性能稳定、无毒无害, 具有广阔的应用前景。

[REFERENCES]

[1] YU Zur-zhan(郁祖湛), GUO He-tong(郭鹤桐). '94 美国电镀及精饰年会简介[J]. Plating and Finishing (电镀与精饰), 1995, 17(5): 43.

[2] YAN Yi-qin(严怡芹), NI Guang-ming(倪光明). 我国电镀可焊性锡与锡基合金工艺的研究进展[J]. Surface Technology (表面技术), 1994, 23(5): 195- 197.

[3] YAN Yi-qin(严怡芹), NI Guang-ming(倪光明). 我国电镀可焊性锡与锡基合金工艺的研究进展[J]. Surface Technology (表面技术), 1994, 23(6): 245- 251.

[4] Brenner A. Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice [M]. New York: Academic Press, 1963.

[5] Grahain A K. Electroplating Engineering Handbook [M]. New York: Van Nostrand Reinhold Co, 1971.

[6] ZUO Zheng-zhong(左正忠), HOU Rui-xiang(侯润香). 电沉积光亮锡铅合金的研究[J]. Materials Protection(材料保护), 1994, 27(4): 10- 14.

[7] SHAO Qi-lin(邵奇临). 柠檬酸型电镀光亮铅锡合金工艺与添加剂的改进[J]. Materials Protection (材料保护), 1996, 29(9): 30.

[8] WU Shu-qing(吴水清). 镀铅锡合金添加剂的研究进展[J]. Surface Technology (表面技术), 1999, 28(2): 1- 5.

[9] QIN Qi-xian(覃奇贤), GUO He-tong(郭鹤桐), LIU Shu-lan(刘淑兰). Principles and Technology of Electroplating (电镀原理与工艺) [M]. Tianjin: Tianjin Science and Technology Press, 1993.

[10] Murakami T. JP 02 301 589[90 301 589].

Electroplating processes of solderable coatings from methanesulfonate bath

YU Hai-yan¹, LIANG Cheng-hao¹, WANG Bing²

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, P. R. China;

2. School of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, P. R. China)

[Abstract] A new solderable coating-SnAg (3% Ag) alloy is recommended as a substitute for SnPb alloy coating. The processes of electroplating SnAg (3% Ag) alloy from methanesulfonate bath were studied. The sorts of main salts, complexing agents and additives were determined. The bath functions such as stability, covering power, throwing power, current efficiency, deposition velocity and cathodic polarization curves were tested. The surface appearances were observed.

[Key words] electroplating; SnAg alloy; solderable coating

(编辑 黄劲松)

(上接第 186 面)

Microstructure and solute distribution of Fe-Cr-Si-B Cladding by plasma

WU Yu-ping, LIU Hua, WANG Shu-yu

(Department of Materials Science and Engineering,

University of Science and Technology Shandong, Taian 271019, P. R. China)

[Abstract] Fe-Cr-Si-B powder cladding is deposited, the composition, microstructure and microhardness of cladding were studied by means of electron probe, TEM, X-ray diffractometer and microhardness testers. The results shows that the cladding is mainly composed of A(Me), F(Me) and Me₂₃C₆; A(Me) and Me₂₃C₆ retain coherence relation; F(Me) and Me₂₃C₆ keep phase parallel. Compositions of B, C and Fe distribute more evenly, Ce exists sharp spikes, indicating existence of Ce. The microhardness is about HV_{0.05}700, The good properties of cladding are due to strengthening and toughening of A(Me) and F(Me) hardening of Me₂₃C₆ and coherence strengthening.

[Key words] plasma; microstructure; solute distribution; coherence strengthening

(编辑 黄劲松)