

用阴极极化的方法衡量 FeNi42 合金 在三氯化铁蚀刻液中的蚀刻速度^①

李陵川 马莒生 唐祥云

(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

摘 要 用电位线扫描对玻美度为 30°Bé 的三氯化铁溶液中的 FeNi42 和 Pt 工作电极进行阴极极化。FeNi42 的蚀刻过程由溶液中 Fe^{3+} 向合金界面的扩散传质控制, 其蚀刻电流与还原步骤的极限扩散电流相等。应用 Pt 工作电极的动电位阴极极化可以对合金的蚀刻电流密度进行衡量。快速电位扫描获得的 Pt 电极极化曲线上有波峰出现, 相应于溶液中 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 。波峰缩短了极限电流平台区, 成为利用快扫描获得合金蚀刻电流密度的限制性因素。FeNi42 自身的阴极极化曲线上也有波峰和曲线转折, 相应于合金表面的金属再沉积。不能利用 FeNi42 电极通过快速电位扫描获得其蚀刻电流密度值。

关键词 蚀刻 阴极极化 引线框架

FeNi42 合金因其强度和适合封装的热胀系数, 被用于制作连接集成电路芯片与外电路的引线框架^[1]。形状复杂和结构细密的引线框架的精细加工, 可采用蚀刻的办法^[2], 选用成本低、无毒、无挥发的三氯化铁溶液作为蚀刻液^[3,4]。在一定范围内, 用于表征铁、铜和 FeNi42 的蚀刻电流密度可由稳态阴极极化扩散传质区极限电流密度来衡量^[5]。本实验研究在较快电位扫描速度下的动态阴极极化, 以确定扫描速度对极限电流密度测定的影响, 以及 FeNi42 电极与 Pt 电极阴极极化的联系。

1 实验方法

极化测量采用三电极法。工作电极分别为 FeNi42 和 Pt, 尺寸均为 10 mm × 10 mm。作为辅助电极的 Pt 片为 20 mm × 30 mm; 参比电极选用饱和甘汞电极, 所给电位值均是相对 SCE。三氯化铁溶液的浓度为 30°Bé, 用恒温水

浴恒定在 30 ± 1 °C。电位的扫描由扫描仪与恒电位仪的连接来实现, 线性扫描速度从 20 mV/min 到 1000 mV/min 变化。阴极极化曲线记录在 X-Y 函数记录仪上。另外, 还进行了 Pt 电极的循环伏安测量, 扫描速度从 200 mV/min 到 30000 mV/min 变化。

2 实验结果

以 FeNi42 为工作电极的阴极极化曲线如图 1 所示。图中给出了扫描速度为 20~200 mV/min 的阴极极化曲线。极化开始前测得的工作电极与参比电极之间的蚀刻电位 E_{etch} 位于 101 mV 附近, 此电位值较为稳定。对于扫描速度为 20 mV/min 和 50 mV/min 的极化曲线, 极限扩散传质电流区明显可见, 且两者有近似相等的值, 平均值为 54.5 mA/cm²。同时可见, 在极限扩散传质电流区到达之前有曲线的转折部分, 而此转折在扫描速度为 200 mV/

① 国家自然科学基金资助项目(编号: 693912-02)

收稿日期: 1995-12-07; 修回日期: 1996-02-12

min 的曲线上表现为一个极化峰。以 200 mV/min 速度扫描获得的极化曲线上不存在极限扩散传质区。对于 FeNi42 上的阴极极化, 在 250 mV 电位附近开始析氢, 极化电流迅速上升。

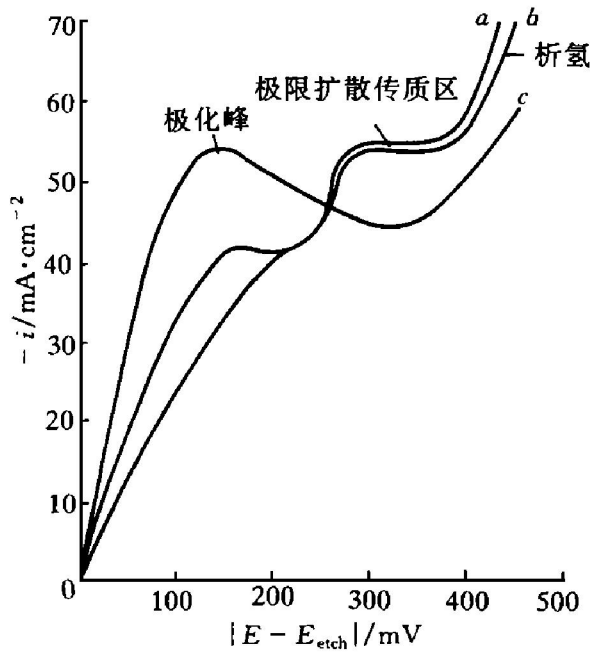


图 1 FeNi42 阴极极化曲线
扫描速度: (a) -20 mV/min;
(b) -50 mV/min; (c) -200 mV/min

Pt 的阴极极化曲线示于图 2 中。图中给出扫描速度为 100~ 1 000 mV/min 的极化曲线。扫描速度低于 100 mV/min, 获得的极化曲线完全类同于 100 mV/min 的曲线。所有曲线上都有极限扩散传质区, 其上电流密度值近似相等, 平均为 52.0 mA/cm², 此值也与 FeNi42 阴极极化曲线的极限电流密度值近似相等。Pt 电极极化曲线上极限电流不受扫描速度的影响, 但极限扩散传质的电位区间 ΔE 则随扫描速度的增加而减少, 如图 3 所示, 显然是由于平台前沿极化波峰的形成(见图 2), 此峰的大小随扫描速度的增加而增加。另外一点, FeNi42 的蚀刻电位(101 mV)落在 Pt 电极的极限扩散传质区内(扫描速度 ≤ 200 mV/min)。

Pt 电极的循环伏安图示于图 4 中, 在电位回扫后存在一个与阴极极化峰相对应的电流峰。随着扫描速度的升高, 回扫峰逐渐消失,

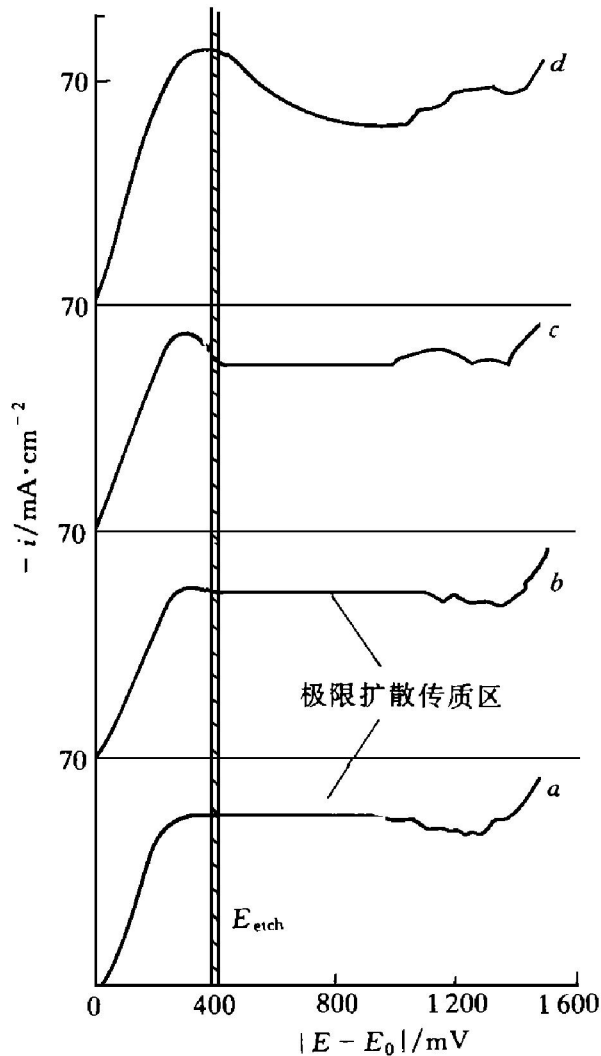


图 2 Pt 电极阴极极化曲线
扫描速度: (a) -100 mV/min; (b) -200 mV/min;
(c) -500 mV/min; (d) -1 000 mV/min

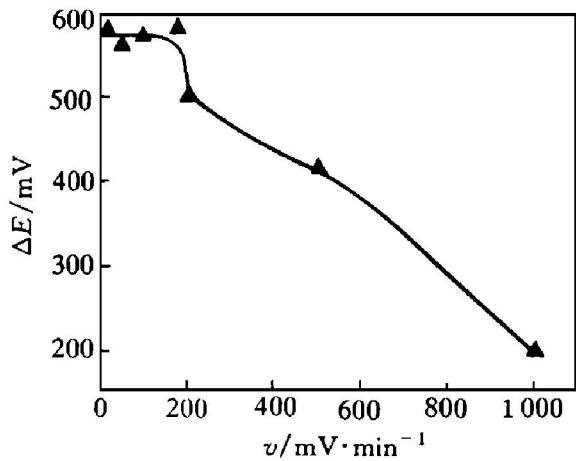


图 3 电位扫描速度对 Pt 电极极化极限扩散传质区的影响

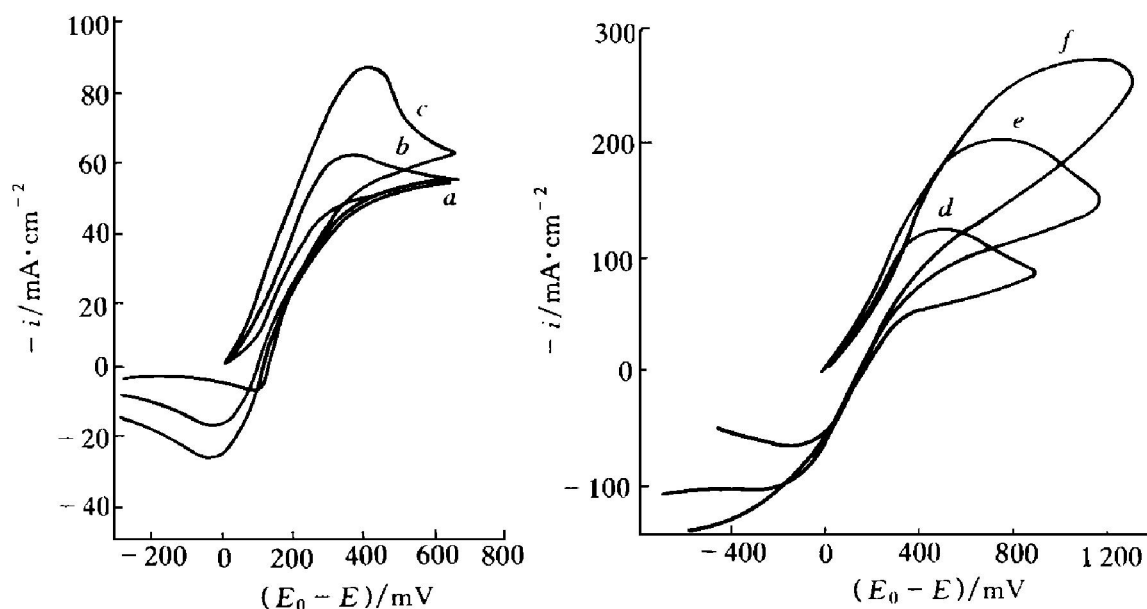


图4 Pt 电极循环伏安图

电位扫描速度: (a) -200 mV/min ; (b) -500 mV/min ; (c) -1000 mV/min ;
(d) -3000 mV/min ; (e) -12000 mV/min ; (f) -30000 mV/min

表明与极化峰对应的电化学过程在高扫描速度下为不可逆过程。

3 讨论

3.1 Pt 与 FeNi42 阴极极化之间的联系

对于 Pt 工作电极, 当无极化发生时, Fe^{3+} 的还原与 Fe^{2+} 的氧化处于动态平衡。



由此存在如下的电流关系

$$-\vec{I} = \vec{I} = I_0 \quad (a)$$

式中 I_0 为交换电流。

而当 Pt 电极发生阴极极化时, 将有外电流流经 Pt/ 溶液界面, 此时外电流值为:

$$I_c = \vec{I} + \vec{I} \quad (b)$$

对于 FeNi42 工作电极, 除了有反应式(1)以外, 还存在金属的溶解反应:



蚀刻电位位于反应(1)、(2)和(3)的平衡电位值之间, 同时反应式(1)的阴极极化电流须等于反应式(2)与(3)的阳极极化电流, 并且

两者之和为零, 在宏观上没有外电流流经 FeNi42/ 溶液界面。

$$I_{\text{ext}} = I_a + I_c = 0$$

$$I_{\text{etch}} = I_a = -I_c \quad (c)$$

FeNi42 的蚀刻电位位于 Pt 电极阴极极化的极限扩散传质区(扫描速度 $\leq 200 \text{ mV/min}$) (见图 2)。由此可知 FeNi42 的蚀刻过程由 Fe^{3+} 通过界面层的扩散传质控制。不仅如此, 合金的蚀刻电流密度可由 Pt 电极的极限扩散电流密度来衡量。这是由于在此电位, Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 是蚀刻的还原过程并处于极限扩散状态, 其还原电流须与合金中铁及镍的阳极溶解电流之和相等。由此不难得到解释: FeNi42 在扫描速度为 20 mV/min 及 50 mV/min 的极限电流密度(见图 1)与 Pt 电极阴极极化极限电流密度相当。FeNi42 合金的阴极极化, 在溶液中 H^+ 参与析氢以前(蚀刻液因铁离子水解而显强酸性), Fe^{3+} 的还原电流始终处于极限值, 整个阴极极化外电流随极化电位的增加实质上是反应式(2)和(3)金属溶解电流的减小。极化平台的出现(20 mV/min 、 50 mV/min 的扫描速度), 必然相关于金属溶解的停止, 此时合金阴极极化的外电流与 Fe^{3+} 的

还原极限扩散电流相一致, $I_a = 0$ 、 $I_{\text{ext}} = -I_c$ 。

3.2 极化曲线上的极化峰的形成

溶液中 Fe^{3+} 的还原电流正比于工作电极的界面浓度梯度 $(dC/dX)_{x=0}$ 。在稳态有如下的表达式^[6]:

$$I = nFD(C^\circ + C^0)/\delta \quad (\text{d})$$

还原电流 I 相关于扩散系数 D , 界面浓度 C° 和本体浓度 C^0 以及扩散层厚度 δ 。 C° 是极化电位的函数, 并随电位的负移而减少, 直至 $C^\circ = 0$, 此时有

$$I_L = -nFDC^0/\delta \quad (\text{e})$$

I_L 为极限扩散电流。对于 Pt 电极, 阴极极化一旦开始, 在电极界面就建立起一个 Fe^{3+} 的浓度梯度, 由此浓度梯度引起的扩散将趋于减少浓度梯度本身; 与此同时, 电位的继续变化进一步减少界面 Fe^{3+} 的浓度直至 $C^\circ = 0$ 。对于一给定电位值, 动电位扫描使界面浓度梯度值高于稳态, 故而有更大的外电流。当界面的浓度降到零时, 尽管电位扫描使电位负移, 但界面 Fe^{3+} 浓度梯度值将因扩散作用而开始变小并导致极化电流的下降。由上述过程形成的极化峰在电位回扫时, 应有相应的回扫峰^[6] (见图 4)。显然, 由此引起的电流峰的峰值和峰区范围随电位扫描速度的增加而增加。极限电流值 I_L 与扫描速度无关, 但是极限扩散传质区的电位区间会因此随扫描速度的增加而减少, 并且成为利用快速扫描确定极限电流的限制性因素。尽管如此, 1 000 mV/min 的扫描速度仍能有效地用于 Pt 电极的阴极极化极限电流的确定。

与 Pt 不同, FeNi42 电极上不能用快速电位扫描来获得蚀刻电流。从图 1 可见, 在扫描速度为 200 mV/min 的阴极极化曲线上, 无极限扩散传质区存在, 而仅有一个十分显著的极化峰。这里的极化峰的形成与 Pt 有所不同, 两者对应的电位值相差很远。扫描速度为 20 mV/min 和 50 mV/min 的极化曲线则有极限扩散传质区, 其前沿相邻但不相连的还有曲线的转折, 它们与 200 mV/min 曲线上的极化峰相对应。前面已分析过 FeNi42 阴极极化外电流

的增加是由于金属溶解电流的减少, 而 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的电流始终处于极限值。由此可以断定 FeNi42 极化曲线上极化峰和曲线转折的形成必定相关于反应式(2)和(3); 极化电位的负移促进了溶液中 Fe^{2+} 和 Ni^{2+} 获得电子沉积在合金的表面。

4 结论

FeNi42 和 Pt 的阴极极化极限扩散电流密度相当, 在所使用的体系中相等于 FeNi42 合金的蚀刻电流密度。蚀刻过程由 Fe^{3+} 向金属界面的扩散传质控制。Pt 电极阴极极化曲线扩散传质极限区的电位区间较宽, 可以应用 Pt 电极电位扫描在速度为 1 000 mV/min 以内获得极限电流密度并且用于衡量 FeNi42 合金的蚀刻电流密度。

Pt 电极阴极极化峰的形成缩短了极限扩散传质区的电位区间并且成为影响利用快速电位扫描来评估蚀刻电流密度的限制性因素。Pt 电极的极化峰相关于溶液中 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的过程。

快速电位扫描(> 50 mV/min)使得 FeNi42 的极化峰完全覆盖了极限扩散传质区, 因而不能应用于确定自身的蚀刻电流密度。FeNi42 的极化峰以及极化曲线的转折与极化过程中发生的金属再沉积相联系。

参考文献

- 1 Grovenor C R M. Microelectronic Materials. Philadelphia: IOP Ltd., 1989: 326–328.
- 2 马莒生, 安白. 见: 94 秋季中国材料研讨会-材料加工和研究新技术. 北京: 化工出版社, 1995: 448.
- 3 Allen D M. The Principles and Practice of Photochemical Maching and Photoetching. Bristol: IOP Ltd., 1986: 79–105.
- 4 Allen D M, Hegarty A J, Horne D F. Transactions Institute of Metal Finishing, 1981; 59(3): 25.
- 5 Ueda R. Corrosion Engineering, 1989, 38(4): 271–282.
- 6 Greef R, Peat R, Peter L M, Pletcher D, Robinson J. Instrumental Methods in Electrochemistry. Chichester: Ellis Horwood Ltd., 1985: 178–228.

ESTIMATION OF ETCHING RATE OF FeNi42 ALLOY IN FeCl_3 SOLUTION BY USING CATHODIC POLARIZATION

Li Lingchuan, Ma Jusheng, Tang Xiangyun
*Department of Materials Science and Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084*

ABSTRACT The cathodic polarization studies of FeNi42 alloy and Pt in FeCl_3 solution of 30° Bé by using linear sweep of potential showed that the diffusion of Fe^{3+} to alloy surface controlled the etching rate of the alloy and that the etching current was equal to the limiting current of reduction. The etching current density of the alloy could be estimated by the cathodic polarization of potential sweep applied on Pt working electrode. Peaks on polarization curves of fast sweep of Pt working electrode, which reduced the limiting current region and was the restricting factor to decide the etching current density by high sweep rate of potential, corresponded to the reduction reaction of Fe^{3+} to Fe^{2+} . The peak or inflection formed on polarization curves of FeNi42 was related to the deposition processes of metal from solution. Fast sweep of potential performed on FeNi42 alloy was not feasible to measure its etching current density.

Key words etching cathodic polarization lead frame

(编辑 彭超群)

(上接 97 页)

HOT CRACKING SUSCEPTIBILITY AND MECHANICAL PROPERTIES OF 2090Ce Al-Li ALLOY WELD

He Yong, Lin Dechao, Wang Zhongping, He Yunjia
*Researching Group of Welding,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072*

ABSTRACT Both hot cracking susceptibility of the weld metal and mechanical properties of the weldment of 2090Ce Al-Li alloy containing rare-earth cerium were investigated by means of weld alloying method through newly designed filler wire in which suitable amounts of alloying elements such as lithium, zirconium and cerium were added. The composition of the filler alloy appropriate for welding 2090Ce alloy was also discussed. The results revealed that the suitable addition of Li, Zr and Ce in weld may promote the refinement of solidification microstructure, increase of eutectic content and improve the distribution of eutectic. The improvement of microstructure leads to a considerable reduction of the susceptibility of hot cracking of weld metal as indicated by the transverse restraint test. Otherwise, the results show that the tensile strength of the weldment can be evidently improved while keeping constant plasticity. Nevertheless, excessive amounts of lithium and cerium in the weld metal may be harmful to the properties, especially plasticity, of the weldment. The results have also verified that the newly designed filler alloys are applicable for welding 2090Ce Al-Li alloy.

Key words 2090Ce Al-Li alloy weld alloying weldment hot crack susceptibility mechanical properties

(编辑 彭超群)