

化学镀锡层可焊性研究

徐瑞东 郭忠诚 朱晓云 翟大成 薛方勤 韩夏云

(昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

摘要 主要研究了氯化物法化学镀锡过程中次亚磷酸钠浓度、氯化亚锡浓度、温度、pH 值、镀层厚度及热处理等因素对高锡镀层可焊性的影响,并用镀片所需的最短润湿时间测试了镀层的可焊性。实验结果表明:在最佳工艺条件下,获得的高锡镀层可焊性能好,易焊接,在电子工业等领域中应用广泛。

关键词 化学镀锡层;可焊性;印制电路板

中图分类号 :TQ153.1+3

文献标识码 :A

文章编号 :1001-3474(2002)03-098-03

Study on Solderability of Electroless Tin Coating

XU Rui-dong GUO Zhong-cheng ZHU Xiao-yun ZHAI Da-cheng XUE Fang-qin HAN Xia-yun

(Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract In the electroless tin process by means of chlorid method, effect of the such factors on solderability of coating with high tin content is studied, as $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ concentration, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2$ concentration, temperature, pH value, thickness, plating time and heat treatment. The solderability of coating is tested by the shortest wetting time. The experimental results show that the solderability of tin coating is excellent and easy to weld under the optimum process conditions, and it is used widely in the electronic industry.

Key words Electroless tin coating; Solderability; PCB

Document Code :A

Article ID :1001-3474(2002)03-098-03

镀层钎焊性是指软可焊性能,表示焊锡在欲焊金属表面流动的难易程度,即镀层表面被熔融焊料的润湿能力。不同镀层被同一熔融焊料润湿的能力是不同的,同种镀层所含杂质的不同,结晶组织的差别,可焊性也不同。镀层可焊性通常是以焊料所能达到的润湿程度和完成润湿所需的时间来表示。影响镀层可焊性的因素有焊剂的活性、镀层的表面状态、镀层厚度以及镀层与基体金属的结合力等。

镀锡层是一种可焊性良好的涂层,在电子元件及印制板等领域应用十分广泛,铜制印制电路板及复杂的电子元器件镀锡能提高可焊性,目前国内外印制板线路大都采用锡或锡铅合金镀层作为可焊性镀层。本工艺通过大量实验及实践,已经在铜基上

实现了锡的连续自催化沉积,可获得锡的质量分数为 92%~97%的可焊性能好的锡镀层^[1,2],已在国内沿海地区几家电子元器件厂进行了应用,效果令人满意。在原有研究工作的基础上,本文主要研究了不同工艺因素及热处理对高锡镀层可焊性的影响规律。

1 实验方法

1.1 材料

紫铜片,尺寸为 60 mm × 40 mm × 1 mm。

1.2 镀液成分及工艺条件

$\alpha(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$	10 ~ 50 g/L
$\alpha(\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$	40 ~ 120 g/L
$\alpha(\text{HCl})$	40 ~ 60 ml/L

α (抗氧化剂)	1 ~ 5 g/L
α (络合剂)	50 ~ 100 g/L
α (稳定剂)	20 g/L
pH 值	0.8 ~ 2.8
θ	65 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$
时间 t	1 ~ 3 h
α (表面活性剂)	0.1 ~ 0.5 g/L ;
晶粒细化剂	微量。

其中 :抗氧化剂—氨基络合物 ;络合剂—第 VI_A 族元素的化合物 ;稳定剂—有机羧酸。

1.3 工艺流程

试样→化学抛光→活化处理→清洗→化学镀锡
→清洁→吹干→检测。

1.4 热处理方法

锡镀层的热处理在低频感应炉—坩埚电阻炉中进行 ,电阻炉温度控制器型号 :

KWS - 12 - 16 ,恒温 1 h。

2 测试方法

测试时将 5 块试样 ,先浸入规定的焊剂中 ,再浸入 250 $^{\circ}\text{C}$ 的熔融焊料中 ,焊料表面严禁有氧化物存在。浸入时间根据 5 块编号不同的试样 ,分别控制在 1 ~ 5 s ,然后立即取出。冷却后以全部被润湿的试样的最短时间 ,评定镀层的可焊性^[3]。其中焊剂为质量分数为 25 % 的松香异丙醇 ,呈中性 ;焊料为质量分数为 60 % 的锡 + 质量分数为 40 % 的铅的锡铅合金。一般以润湿时间 $t \leq 2$ s 为佳 ,2 ~ 3 s 为较好 ,3 ~ 4 s 为一般 , ≥ 4 s 为较差。

3 结果及讨论

3.1 工艺因素对镀层可焊性的影响

3.1.1 镀液 pH 值对镀层可焊性的影响

在 pH 值 ≤ 0.5 时 ,镀液呈强酸性 ,水解平衡 $\text{Sn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Sn}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{H}^+$ 左移的倾向大 ,镀液中游离的锡离子活度大 ,同一时间内获得的镀层较厚 ,可焊性本应较好 ,但由于沉积速度过快 ,镀层表面质量下降 ,表现为镀层粗糙和发黑等 ,而且温度越高 ,镀层的表面质量越差 ,可焊性也越差。pH 值为 1.3 时 ,沉积速度最佳 ,镀层质量好 ,呈半光亮和银白色状态 ,同一时间内沉积的厚度对于镀层的可焊性而言是非常适宜的 ,因此润湿时间最短 ,可焊性最佳。此后 ,随着 pH 值的升高 ,水解平衡向右移动的倾向加大 ,pH 值为 2.8 时 ,镀液中已开始有零星的胶状物产生 ,镀层表面质量下降 ,润湿时间增长 ,可

焊性下降。同一 pH 值下 ,随温度的升高 ,锡的沉积速度加快 ,相同时间内获得的镀层较厚 ,镀层越厚 ,可焊性受铜锡合金层的影响越小 ,故润湿时间降低 ,可焊性能提高。pH 值和温度对锡镀层可焊性的影响如图 1 所示。

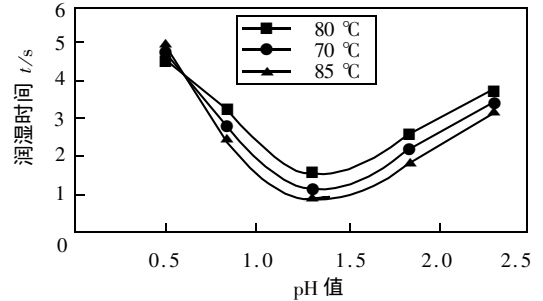


图 1 pH 值和温度对锡镀层可焊性的影响

3.1.2 氯化亚锡浓度对可焊性的影响

不同温度下氯化亚锡浓度对镀层可焊性的影响如图 2 所示。氯化亚锡是镀液中提供被沉积离子的来源 ,浓度的高低与对镀层的表面质量及镀层可焊性密切相关。从图 2 可以看出 ,氯化亚锡浓度在 20 g/L 时 ,润湿时间最短 ,镀层的可焊性最好 ,此后随氯化亚锡浓度的增加 ,镀液中 Sn^{2+} 的活度下降 ,降低了锡的沉积速度 ,同一时间内获得的镀层较薄 ,此时镀层的可焊性受铜锡合金层的影响较大 ,可焊性越差。在主盐浓度相同时 ,镀液温度越高 ,同一时间内获得的镀层相对要厚 ,此时受铜锡合金扩散层的影响变小 ,润湿时间降低 ,可焊性上升。

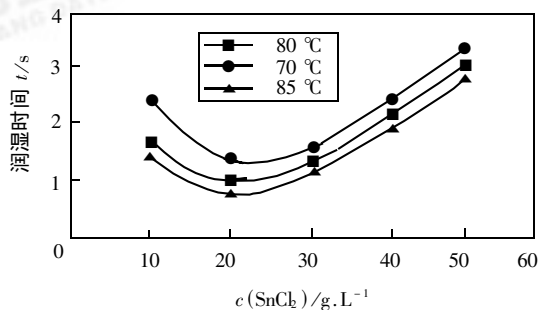


图 2 氯化亚锡浓度和温度对锡镀层可焊性的影响

3.1.3 次亚磷酸钠浓度对可焊性的影响

次亚磷酸钠在本工艺中能促进镀液中锡离子的沉积速度。浓度低于 80 g/L 时 ,随着浓度的增加 ,镀液的还原能力增强 ,锡的沉积速度加快 ,相同时间内获得的镀层较厚 ,此时镀层受铜锡合金层的影响较小 ,润湿时间降低 ,可焊性提高。次亚磷酸钠浓度高于 100 g/L 后 ,浓度再增加 ,润湿时间反而增长 ,

可焊性下降。因为此后虽然其浓度增加,但浓度过高后,会引起 Sn^{2+} 在溶液中被还原,而并非全部沉积在基体表面还原,而且温度越高,在镀液中还原的数量越多,使得同一时间内获得的镀层较薄,导致可焊性下降。次亚磷酸钠浓度及温度对锡镀层可焊性的影响如图 3 所示。

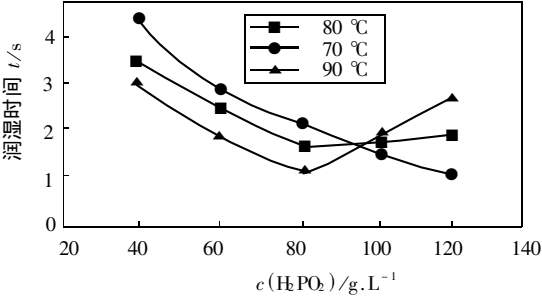


图 3 次亚磷酸钠浓度及温度对锡镀层可焊性影响

3.2 镀锡层厚度对可焊性的影响

对组成相近和厚度不同的镀锡层可焊性测试结果如图 4 所示。镀层厚度小于 $5 \mu\text{m}$ 时,因为镀层太薄,基体与镀层间的铜锡合金扩散层对可焊性的影响较大,再加上表面生成的氧化物层的影响,使得用于焊接的镀层厚度显得太薄,严重影响了镀层的可焊性,镀层可焊性较差,无法达到焊接要求;但随着镀层厚度的增加,上述的影响会逐渐减少,故润湿时间降低,镀层的可焊性不断提高。所以只有镀层达到一定的厚度时,才能保证镀锡层良好的可焊性。一般来说,在没有表面氧化膜的前提下,镀锡层厚度为 $7 \sim 15 \mu\text{m}$,就基本能达到可焊性的要求^[4]。

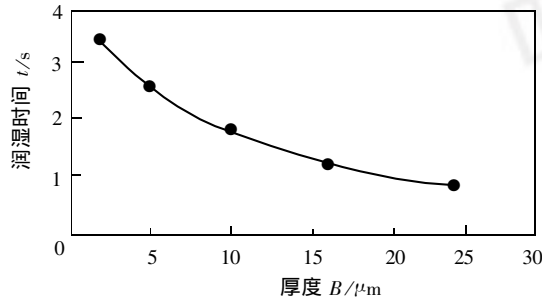


图 4 锡层厚度对锡镀层可焊性的影响

3.3 热处理温度对锡镀层可焊性的影响

热处理温度对锡镀层可焊性的影响非常大,如图 5 所示。镀锡层经过 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理老化 1 h 后,与常态相比较,镀层的可焊性明显下降,而且热处理温度越高,镀层表面氧化物增加的就越多,可焊性下降的就越快;而且镀锡层越薄,

表面就越容易被氧化,表面生成的氧化物越厚,镀层润湿时间越长,其可焊性就越差。

4 结论

4.1 pH 值为 1.3 时,镀层呈半光亮、银白色状态,厚度适宜,可焊性能好。

4.2 氯化亚锡浓度在 20 g/L 时,润湿时间最短,可焊性最好。

4.3 次亚磷酸钠浓度低于 80 g/L 时,可焊性随浓度增加而提高。

4.4 镀锡层厚度小于 $5 \mu\text{m}$ 时,可焊性能差,达不到要求;厚度超过 $10 \mu\text{m}$ 时,可焊性好。

4.5 镀锡层经过热处理老化后,可焊性下降,且热处理温度越高,可焊性越差。

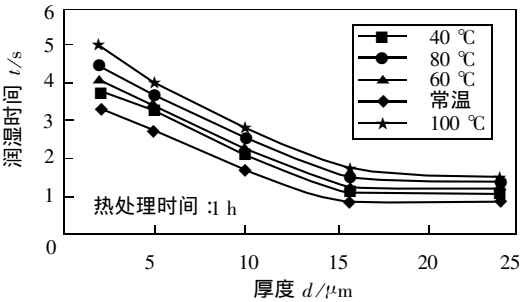


图 5 厚度和热处理温度对锡镀层可焊性的影响

参考文献:

[1] 郭忠诚,徐瑞东,朱晓云.铜基上化学镀锡[J].电镀与环保,2000,22(5):22-23.
[2] 徐瑞东,郭忠诚,靳跃华.铜基上化学镀锡新工艺研究[J].电镀与涂饰,2001,20(4):26-30.
[3] 曾华梁,吴仲达,秦月文.电镀工艺手册[M].北京:机械工业出版社,1996.769-770.
[4] 庄瑞舫.锡及锡合金镀层的可焊性研究[J].电镀与精饰,1997,19(4):4-12.

收稿日期 2002-01-27

技术创新

创新是一个民族进步的灵魂,是国家兴旺发达的不竭动力。

《电子工艺技术》编辑部 宣