

经验交流

钨铜材料电镀镍层常见缺陷分析及解决方法

吴化波,王志法,刘金文,崔大田,姜国圣,周俊

(中南大学材料学院,湖南 长沙 410083)

[摘要] 就钨铜材料表面电镀镍层常见的孔洞、油污、鼓泡和腐蚀等缺陷进行了研究;采用扫描电镜和金相显微镜对缺陷形貌进行了观察,并通过能谱分析对缺陷处元素组成进行了研究。研究结果表明:电镀层的孔洞是由于钨铜基材中存在较大孔洞造成的;油污是由于基材表面的针孔里残留有电镀液而引起的;鼓泡是由于钨铜基材表面存在氧化铝;腐蚀是因为电镀工艺不恰当引起的。还对不同缺陷提出了相应的解决方法。

[关键词] 钨铜复合材料;缺陷分析;孔洞;油污;鼓泡;腐蚀

[中图分类号] TG174.4

[文献标识码] B

[文章编号] 1001-3660(2008)03-0080-04

Analysis and Treatment of Nickel-plating Layer Defects on the W/Cu Composites

WU Hua-bo, WANG Zhi-fa, LIU Jin-wen, CUI Da-tia, JIANG Guo-sheng, ZHOU Jun

(Material College of Central South University, Changsha 410083, China)

[Abstract] The common defects of nickel-plating layer on the W/Cu composites were studied, including hole, stain, bubbling and erosion. The morphologies of those defects were investigated by SEM and Metallograph; the elements in those defects were determined by EDS. The results indicate that holes in nickel-plating layer are due to the big holes in the matrix of W/Cu composites, electroplating bath left in the pinhole of the surface of W/Cu composites is the major reason for the stain, bubbling is induced by the Al_2O_3 in the surface of the matrix, and the erosion is due to the inappropriate electroplating process. The relative technical treatment for the different defects was also given.

[Key words] W/Cu composites; Defect analysis; Hole; Stain; Bubbling; Erosion

0 引言

钨铜复合材料是由钨和铜2种互不固溶的金属构成的假合金。钨铜复合材料结合了钨的高熔点、高硬度及低的膨胀系数和铜的高导电、导热性能,是一种性能十分优良的复合材料。更可贵的是可以通过改变钨铜的相对含量来设计该复合材料的密度、导热性和热膨胀性等,因此,钨铜复合材料在电子、电工、航空航天等领域得到了广泛的应用^[1-3]。

钨铜复合材料表面镀镍主要有2个目的:1)防止腐蚀与氧化,保护基材。钨铜复合材料的高温耐腐蚀性和氧化的性能并不是很好,铜在高温下易氧化,而当温度高于600℃时,钨就易与水蒸气发生反应生成氧化物,并且,其氧化物在高温时易破裂,在800℃以上时会显著蒸发^[4],因此,高温下使用的钨铜电子封装材料必须在表面镀1层保护膜以保护基材。镀镍层由于其具有较好的抗高温氧化和耐腐蚀性而常常被用来作高温保护

膜^[5]。2)改善材料的焊接性能^[6]。钨铜材料在电子封装中常常作为基材要与其他材料进行焊接,而钨铜材料自身的焊接性能并不能满足要求,因此要通过表面镀镍来改善其焊接性能。

目前钨铜复合材料大多用粉末冶金的方法制备而成,由于粉末冶金技术自身的不足往往会导致钨铜复合材料基体致密度较低,有较多的剩余孔洞;又由于钨铜材料是钨和铜构成的假合金要求比较特殊的前处理,这些都给钨铜复合材料的电镀工艺带来了很大困难,使其电镀成品率低且易产生缺陷^[6]。钨铜复合材料表面电镀镍层的缺陷主要有以下几个方面:孔洞、油污、鼓泡、腐蚀。本文就钨铜电镀镍层以上的缺陷进行了分析研究,试图找出上述缺陷产生的原因并寻求解决方法。

1 试验

本试验作表面观察用的样品是在经过电镀后的缺陷中挑选出来,为了防止表面污染产生假相,本试验将电镀后的样品立即进行组织观察和成分分析,并且在整个缺陷检测和样品观察分析中都采用塑料膜隔离以防止表面污染。

本试验对不同缺陷样品在进行直接的表面分析后又进行了进一步的处理,以分析表面缺陷所对应的钨铜基体的状态,具体方法如下:

[收稿日期] 2008-01-10

[基金项目] 国家高新工程重点项目(02-2002-021)

[作者简介] 吴化波(1982-),男,侗族,贵州黎平人,硕士,主要从事微电子封装热沉材料的研究。

1) 对于有孔洞缺陷的样品,先在金相显微镜和扫描电镜下进行表面观察分析,然后再利用线切割将孔洞切开,在扫描电镜下观察其横截面。样品制备示意图见图 1。

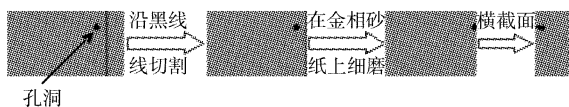


图 1 孔洞样品制备过程示意图

Figure 1 The process of making hole sample

2) 对于油污的样品,先将其在金相显微镜和扫描电镜下进行直接的表面分析,然后再利用化学退镀的方法将表面的镀镍层去掉以观察油污处所对应的钨铜基材的情况。

3) 对于鼓泡样品,先直接观察其表面,然后再将泡划破来研究鼓泡基体的情况。

本试验使用 POLYVAR-METHMV-2 金相显微镜和 KYKY-Amray2800 扫描电镜对缺陷试样的微观组织观测和分析。

2 结果及讨论

2.1 孔洞

电镀层孔洞缺陷是指在电镀层上有一定大小和深度,肉眼可见,且颜色为黑色的缺陷。不同形貌孔洞的金相显微照片见图 2。

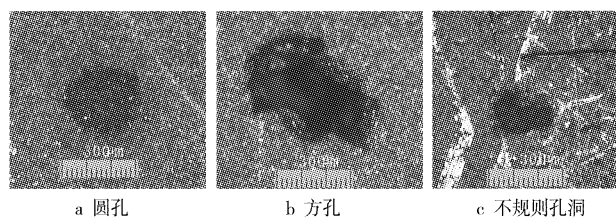


图 2 不同形貌的孔洞的金相照片 100 ×

Figure 2 Metallographs of different holes 100 ×

孔洞是粉末冶金产品电镀层最常见的一种缺陷,这是由于粉末冶金产品自身材料不致密所导致的。通过对大量的孔洞样品进行分析和归类,发现钨铜电镀层孔洞的形貌和大小各不一样,大致可以分为圆孔、方孔和不规则孔洞,孔洞的大小为 200 ~ 300 μm,如图 2 所示。从缺陷样品中选取比较典型的圆孔、方孔和不规则孔洞样品通过图 1 所示的过程处理后得到的孔洞横截面形貌见图 3,其对应的横截面能谱分析见图 4,表 1 是能谱分析结果。

从图 3a 圆孔洞截面形貌图中可知,在镀层孔洞所对应的基材中有一个大小为 200 μm、深度为 400 μm 左右的孔洞,正是由于该孔洞导致了在电镀时镀层无法覆盖而造成了镀层表面的孔洞缺陷。从图 4a 和表 1 的能谱分析可知,圆孔洞中的灰色区域为铜,这说明在这种圆孔的内表面依然能通过毛细作用富集一定量的铜。从图 3a 和图 4a 可知,该孔洞的内壁光滑,粉末之间接触紧密,可以推断基材中的孔洞可能是由于下列 2 个原因产生的:1) 在掺入成形剂时,搅拌不均匀导致成形剂在某一区域富集,在高温脱成形剂时,成形剂挥发留下孔洞;2) 在该区域内的粉末同周围的粉末粘贴不牢固,在加工过程中脱落造成孔洞。因此,掺成形剂是否均匀是防止产生该类孔洞的关键所在,可以

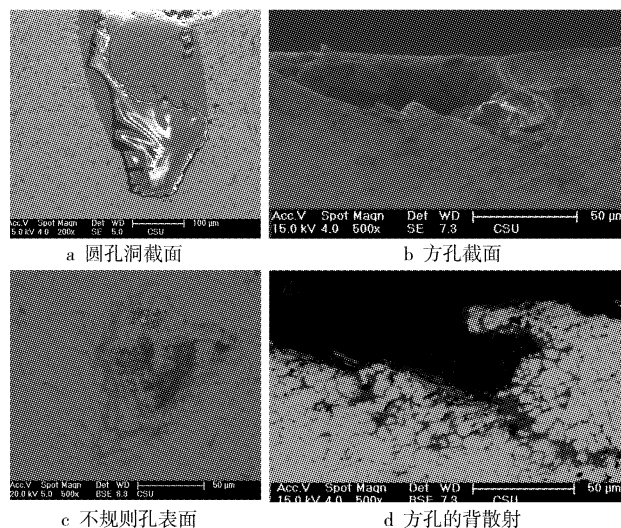


图 3 不同形貌孔洞的 SEM 照片

Figure 3 SEM morphologies of the transverse of different holes

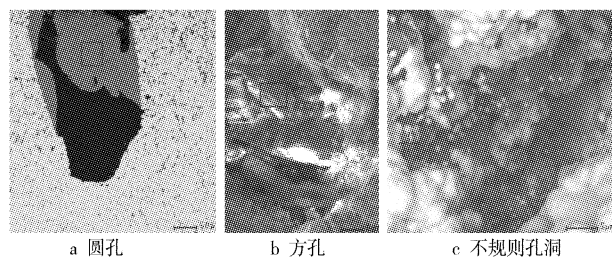


图 4 不同形貌孔洞的能谱分析

Figure 4 EDS analysis of different holes

通过提高搅拌时间、改善成形剂和粉末流动性等方法来提高掺成形剂的均匀性。

表 1 不同形貌孔洞能谱分析结果

Table 1 EDS analysis of different hole

类型	元素	质量分数/%	原子数分数/%
圆孔	Cu	100	100
	C	67.67	81.73
	O	13.63	12.36
方孔	Al	1.85	0.99
	Si	2.78	1.44
	Ni	14.08	3.48
	O	38.60	56.26
不规则孔	Al	44.94	38.84
	Ni	9.81	3.91
	W	1.96	0.25
	O	38.60	56.26

图 3b 为方孔的横截面形貌,由图可知,镀镍层的孔洞所对应的基材中存在 1 个较大的孔洞,是基材中的孔洞造成了镀层表面的孔洞缺陷。从图 3b 中可以看出,该方孔有一定的棱角、孔洞内表面较粗糙,从图 3d 中可以看出,该内壁组织疏松,图 4b 和表 1 的能谱分析结果表明,该孔洞中有大量的碳存在,由此可以推断,该孔洞可能是由于有较大的杂质混入粉末中而在高温脱胶过程中杂质被煅烧掉而留下碳和孔洞。可以通过以下 2 个

方面来减少该类孔洞的产生,一方面要提高粉末的纯度和工作环境的洁净度,另一方面是选用不同等级的网筛进行筛分,尽量将杂质通过网筛筛除。

对于图 3c 中的不规则孔洞,本试验对多个缺陷样品进行图 1 所示的处理后,在基体中均未发现有孔洞存在,而通过图 3c 和图 4c 可知,在扫描电镜下孔洞的形貌很不规则,而且深度较浅,通过图 4c 和表 1 的能谱分析结果,发现孔洞黑色的部分为 Al_2O_3 。 Al_2O_3 是不导电的,本试验使用的常规电镀工艺无法在 Al_2O_3 上电镀,因此可以推断,该不规则孔洞的产生是由于在基体的表面有大量的氧化铝富集而造成。要减少该类孔洞的产生就是要尽量防止加工过程中使氧化铝在基体表面某一区域大量富集。

2.2 油污

钨铜材料镀镍层油污缺陷是指在镀层上有较大面积的黑色区域,其表面形貌如图 5a 所示。图 5b 是油污的能谱分析,其能谱分析结果见表 2。从表 2 可见,油污区域的元素组成基本是在电镀工艺中所涉及到的各种溶液的元素,由此可以推断镀层油污缺陷所对应的基体中应该存在一些微小的针孔洞,而这些针孔由于较小,在镀层较厚时,可以将其封掉,但同时也将一定量的镀液封在孔内,在放置较长时间后或者处在温度较高时,小孔内的镀液会向外溢出,从而造成了镀层表面的油污。要减少油污缺陷的产生,就要尽量提高材料的致密度、减少表面微孔的数量。

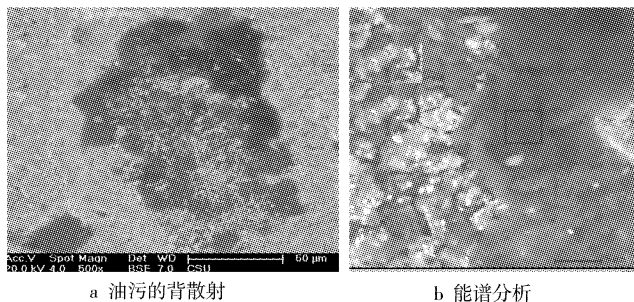


图 5 镀镍层油污缺陷的 SEM 照片

Figure 5 SEM morphology of stain

表 2 油污的能谱分析结果

Table 2 EDS analysis of oil failure

元素	质量分数/%	原子数分数/%	元素	质量分数/%	原子数分数/%
C	63.79	80.02	S	0.23	0.13
O	7.15	6.73	Cl	14.96	6.35
Na	9.27	6.07	Ni	1.85	0.48
W	2.73	0.22			

2.3 鼓泡

表面镀层鼓泡是钨铜材料表面镀镍常见的一种缺陷,其表现为在镀镍层的表面鼓起 1 个小气泡,其示意图见图 6。钨铜材料电镀镍层的气泡缺陷一般为半球形,大小为 1mm 左右,多发生在产品的侧边、形状转折处等部位。

本试验对典型的钨铜电镀鼓泡样品进行了分析,如图 7 所示,表 3 是其对应的能谱分析结果。图 7a 是将气泡划破后在 SEM 电镜下观察到的气泡内部的形貌,图 7b 是气泡内部的能



图 6 镀镍层起泡缺陷示意图

Figure 6 Abridged general view of bubbling

谱分析。由图 7a 可见,鼓泡处下层的基体表面有很多呈均匀分布的黑点,从表 3 中对小黑点进行能谱分析的结果可知,该类黑点主要成分为氧和铝,其原子比与 Al_2O_3 的原子比十分接近,而其形状为多角棱形,也同 Al_2O_3 一致,再由图 7c 和图 7d 的氧和铝的元素面分布可知,氧和铝是伴随性分布,因此可以推断,鼓泡处基体表面的黑点应为 Al_2O_3 。

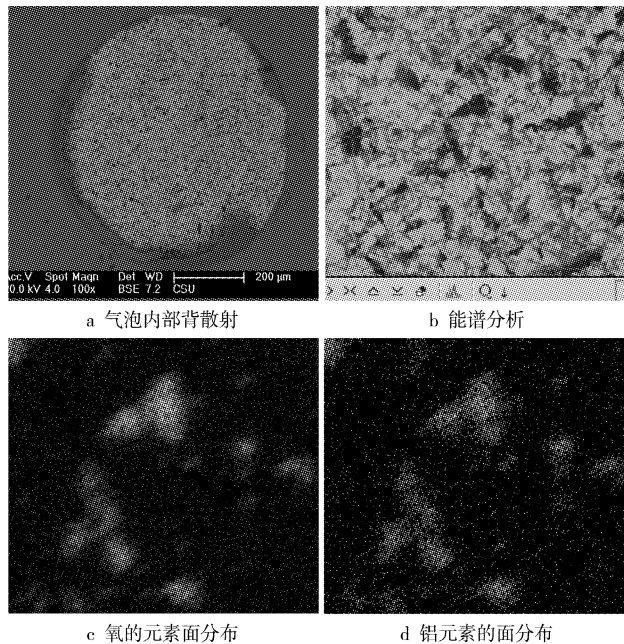


图 7 钨铜表面镀镍层起泡缺陷的 SEM 照片

Figure 7 SEM morphologies of bubbling

表 3 气泡内部的能谱分析结果

Table 3 EDS analysis of Figure 7-a

元素	质量分数/%	原子数分数/%
O	45.82	58.79
Al	45.18	41.21

该 Al_2O_3 应该是在对样品表面实行精磨时嵌入的,因为在本试验的精磨过程中使用 Al_2O_3 粉末作为碾磨料。 Al_2O_3 多棱角,并且比较硬,而钨铜材料中铜比较软,因此, Al_2O_3 粉末很容易嵌在铜相中,造成了部分铜富集的区域表面嵌有大量细小的 Al_2O_3 颗粒,正是这些 Al_2O_3 的存在,使电镀层同基体的结合力变差,从而导致镀层气泡。

2.4 腐蚀

钨铜材料电镀层的腐蚀缺陷是指电镀层上有粗糙度相对较大、色泽灰暗的区域,其形貌如图 8 所示的中心暗区。在大量的实验中发现,用蒸馏水清洗腐蚀样品时,在腐蚀区域会留有大量的水痕,进行适当的处理后,大部分腐蚀缺陷则可以消除,由此可以推断,腐蚀缺陷是由于电镀工艺不恰当、电镀溶液不洁净、电镀完成后镀液清洗不彻底等原因造成的。可以通过改善电镀工艺、定期清理镀液、加大电镀后镀液的清洁力度等方法来减少

腐蚀缺陷的产生。

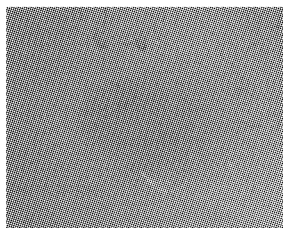


图 8 腐蚀缺陷的金相照片 100 ×
Figure 8 Metallograph of erosion defect 100 ×

3 结 论

钨铜材料表面电镀层缺陷一直是困扰钨铜产品大规模生产的技术难题。钨铜材料电镀层缺陷的产生,既有钨铜基体材料孔洞多、不致密等原因,也有电镀工艺不适当的原因,而其中钨铜材料表面存在孔洞是导致材料电镀成品率较低的主要原因。因此,要减少钨铜材料表面镀层的缺陷,提高电镀成品率,需要从下面 2 方面共同努力:1)改善基体表面状态;2)针对钨铜材料特点开发合理的电镀工艺。

[参 考 文 献]

- [1] German R M, Hens K E, Johnson J L. Processing of thermal management materials for microelectronic applications [J]. Inter. J. of Powder Metallurgy, 1994, 130(2):205-215
- [2] David, L Houe, 兰兴华. 用于散热片和电接触器的钨铜复合材料 [J]. 中国钨业, 1997, (11):21-26
- [3] 陈伟, 邝用庚, 周武平, 等. 中国高温用钨铜复合材料的研究现状 [J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(1):11-14

- [4] 叶帷洪, 王崇敬. 钨资源、冶金、性质和应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983. 340-341
- [5] 谭澄宇, 魏修宇, 夏长青. 两种镍镀层耐蚀性能的研究 [J]. 表面技术, 2002, 31(5):26-28
- [6] 杨超, 甘复兴, 沈伟. 恒电位极化诱发钨铜合金化学镀镍磷的研究 [J]. 材料保护, 2006, 39(5):4-6

(上接第 76 页)

表 1 弹体涂层性能检测结果

Table 1 Performance validation of coatings on the mortar-bomb

检测项目	指 标	检测结果
漆膜颜色及外观	军绿色, 平整光滑, 允许轻微桔皮	军绿色, 平整光滑, 底部平面有轻微桔皮
附着力/级	0	0
耐汽油性(12h)	漆膜不起皱, 不起皮, 允许轻微变色, 失光	无变化
耐盐水(12h)	漆膜不起皱, 不起皮, 允许轻微变色, 失光	无变化
铅笔硬度	≥2H	3H
柔韧性/mm	1	1
耐盐雾性/h	96	≥900

7 结 语

通过在弹体上推广应用新型环保型 E11-91 军绿色阴极电泳漆, 根据工件的实际特点, 调整了涂装工艺参数, 与原喷涂防腐工艺相比, 弹体抗蚀性提高到 900h, 漆膜附着力达到 0 级, 漆膜均匀性明显提高, 外观质量大幅度改善, 达到国内先进水平, 填补了阴极电泳防腐技术在中口径钢质弹体表面涂装应用的空白, 同时为国内大口径弹体采用阴极电泳防腐涂装积累了经验。

中国表面工程协会电镀分会教育培训中心

关于常年举办电镀技术、化验员、电镀废水治理学习班的报名通知

济南浩金表面技术有限责任公司已承办过多期培训班, 有办学经验, 多年来为电镀行业培养了大批实用人才。

一、开设科目、学习方法、证书颁发及工作推荐

学习班开设《电镀化学基础》、《电化学与电镀原理》、《电镀工艺学》、《电镀液及电镀废水化学分析》、《电镀测试技术》、《镀层质量标准及检测方法》、《电镀废水治理》等七门课。

学习班以课堂教学为主, 理论联系实际, 开设 30 个实验, 进行生产实习, 请专家进行专题讲座, 并组织学员赴国内先进地区参观, 学习期满经考试合格者, 可颁发中国表面工程协会的结业证书。经相应考核后, 可颁发国家劳动和社会保障部的国家职业资格证书, 作为工作上岗的资格证明。优秀学员可协助推荐工作及赴国外研修。

二、开学具体事项

1. 学习时间: 每年(两期)第一期: 5 月 1 日的前一周开学; 第二期: 10 月 1 日的前一周开学。每期 42 天, 个别学习单项技术或有其它内容学习要求者, 另行协商。

2. 学习费用: 培训费(含实验费、资料费)2500 元。有特殊情况的学员(西部贫困地区、少数民族)公司可视具体情况适当照顾。一期学不会, 可免学费继续学, 并可长期在公司实践直至学会!

3. 食宿安排: 食宿由公司安排, 费用自理。每天食宿共计 30 元。经济条件好的学员可另行安置。

4. 联系办法: 联系人: 石金生, 济南市历山路 96 号, 山东建筑大学材料工程学院

邮 编: 250013 联系电话: (0531)88267136(可传真) (0531)88278889 (0531)86958796

手 机: (0)13969007764 (0)13001715085 (0)13006594941

5. 开学时间: 参观学习者可来信来电联系。开学前, 发正式开学通知后, 学员即可来校学习。