

BAg45CuZn 钎料表面化学镀锡的研究

王星星, 龙伟民, 裴寅崙, 沈元勋, 吕登峰, 余春

(郑州机械研究所 新型钎焊材料与技术国家重点实验室, 郑州 450001)

[摘要] 在 BAg45CuZn 钎料表面进行化学镀锡, 分析镀液温度、pH 值、施镀时间对锡镀层的沉积速率和 AgCuZnSn 钎料中锡含量的影响规律, 确定最佳工艺, 并表征锡镀层的表面形貌和 AgCuZnSn 钎料的润湿性。分析表明: 随着温度和 pH 值升高, 镀层沉积速率和 AgCuZnSn 钎料锡含量均先升高, 后降低; 随着施镀时间的延长, 沉积速率先增大, 后快速减小, 而 AgCuZnSn 钎料 Sn 含量逐渐增大。采用最佳工艺时, 沉积速率达到 $13.6 \mu\text{m/h}$, 锡镀层的表面平整、致密度高, 所得钎料的 Sn 含量为 2.45%, 与基体 BAg45CuZn 钎料相比, 其润湿性有大幅度提高, 铺展性好。

[关键词] 钎料; 化学镀锡; 沉积速率; 锡含量; 润湿性

[中图分类号] TG454; TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)03-0056-03

Research of Electroless Tin Plating on BAg45CuZn Brazing Filler

WANG Xing-xing, LONG Wei-min, PEI Yin-yin, SHEN Yuan-xun, LYU Deng-feng, SHE Chun

(State Key Laboratory of Advanced Brazing Filler Metals and Technology,

Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering, Zhengzhou 450001, China)

[Abstract] The experiment of electroless tin plating on BAg45CuZn brazing filler was investigated. The effect of plating bath temperature, pH value, plating time on depositing rate and tin content of AgCuZnSn brazing filler were analyzed. The optimal plating conditions were obtained. The surface morphology of tin coating and the wettability of AgCuZnSn brazing filler were characterized. The results indicate that the deposition rate and tin content of AgCuZnSn brazing filler initially increase and then decrease with the increase of bath temperature and pH value. With increasing of the plating time, the plating rate of tin coating also increase firstly and then decrease sharply, but the tin content of AgCuZnSn brazing filler increase gradually. Under the optimized conditions, the tin coating on BAg45CuZn brazing filler is composed of smooth and uniform, then the depositing rate of tin coating is as much as $13.6 \mu\text{m/h}$, tin content of 2.45% in AgCuZnSn brazing filler. The wettability of the AgCuZnSn brazing filler has greatly improved than the BAg45CuZn brazing filler matrix under the optimal conditions, it possess good spreadability.

[Key words] brazing filler; electroless tin plating; depositing rate; tin content; wettability

与电镀技术相比, 化学镀技术具有无需外接电源, 可用于金属、半导体及非金属等各种基体, 能加工复杂零部件, 镀层致密且厚度均匀等优点。此外, 化学镀技术废液排放量少, 环境污染小, 成本低廉。目前, 该技术已广泛用于电子、微电子、机械、化工、航空、航天等工业领域^[1-4], 而且在众多领域已逐步取代电镀技术。

国内外关于化学镀锡的报道较多, 多是分析化学镀锡的机理, 以及考察工艺条件、镀液组分对锡镀层的

成分、厚度、沉积速率、表面形貌和可焊性等的影响^[4-8], 取得了一系列研究成果, 但常以铜板为基体; 而将化学镀锡技术应用于钎焊材料领域, 以 Ag 基钎料为基体, 尤其是以 AgCuZn 系钎料为基体, 降低 Ag 含量, 制备低银高锡的 AgCuZnSn 钎料, 探讨工艺参数对 AgCuZn 系钎料表面锡镀层的微观形貌、沉积速率及钎料润湿性的影响研究, 目前国内外学术界还未见报道。本文拟通过研究, 填补这方面的空白。

[收稿日期] 2013-01-08; **[修回日期]** 2013-01-23

[基金项目] 国家重点基础研究发展计划项目(2012CB723902); 国家高技术研究发展计划项目(2012AA040208)

[作者简介] 王星星(1984—), 男, 陕西宝鸡人, 博士生, 主要研究方向为钎焊材料表面改性。

1 实验

1.1 化学镀锡

基体材料为 BAg45CuZn 钎料,尺寸 20 mm×60 mm×1.8 mm,其具体成分见表 1^[9-10]。前处理工序^[11]依次为:1)采用 15% 的盐酸溶液,室温下酸洗 2~3 min;2)80~90℃下碱洗 3~4 min,碱洗液配方为 18~20 g/L NaOH+45~50 g/L Na₃PO₄·12H₂O+40~45 g/L Na₂CO₃+8~10 g/L NaSiO₃;3)在 KQ-300VDB 超声波清洗器中超声清洗 5 min,频率 40 kHz,功率 300 W,温度 45℃;4)在电净单元中洗净 2~3 min,溶液配方为 22~25 g/L NaOH+12~15 g/L Na₂CO₃+45~50 g/L Na₃PO₄·12H₂O+2.0~2.5 g/L NaCl,pH=12,温度 70~80℃;5)在活化单元中粘附活化 1~3 min,活化液配方为 30 mL/L HCl+150 g/L NaCl,pH=0.3~0.4,温度为室温;6)在钝化单元中化学钝化 1~2 min,钝化液配方为 30~32 g/L K₂Cr₂O₇+25~30 mL/L HNO₃,温度 30~40℃。

表 1 BAg45CuZn 钎料化学成分

Tab.1 Chemical components of BAg45CuZn brazing filler

元素	Ag	Cu	Zn
质量分数/%	44.0~46.0	29.0~31.0	23.0~27.0

镀液组分及施镀条件如下:氯化亚锡 45~50 g/L,硫脲 20~25 g/L,柠檬酸 27~30 g/L,酒石酸 32~35 g/L,次磷酸钠 23~28 g/L,对苯二酚 2.5~3.0 g/L,聚乙二醇(600)20~25 mL/L,盐酸 80~100 mL/L,光亮剂 1.0~1.5 g/L;pH=0.6~1.2,温度 65~85℃,搅拌速度 400~450 r/min,施镀时间 5~30 min。

1.2 测试分析

采用 S-3400N II 扫描电镜观察锡镀层的表面形貌;采用 RYX-15-18 润湿试验炉在 316LN 不锈钢板上进行润湿实验,考察钎料润湿性,钢板尺寸 40 mm×40 mm,选用 QJ 102 钎剂,钎料用量 0.1 g;镀后 AgCuZnSn 钎料中 Sn 元素的含量(全文均以质量分数计)通过化学滴定方法确定;采用增重法^[6]测定锡镀层的沉积速率。

2 结果与讨论

2.1 镀液温度对镀层沉积速率与 Sn 含量的影响

镀液温度对锡镀层沉积速率和镀后 AgCuZnSn 钎料中 Sn 含量的影响规律见图 1。根据图 1 可知,施镀

温度为 65℃时,沉积速率最小,为 5.9 μm/h,同时 Sn 含量最低,为 1.02%。随着镀液温度逐渐升高,沉积速率和 Sn 含量均先升高,后降低,当施镀温度为 75℃时,沉积速率和 Sn 含量均存在峰值,分别为 13.66 μm/h 和 2.5%,并且此时锡镀层表面致密、平整、光亮,颗粒粒度小。温度低于 70℃时,被络合的 Sn²⁺ 不能获得足够的能量,Sn²⁺ 无法解离或者解离的量很少^[5],因此沉积速率和 Sn 含量相对较低。温度高于 75℃时,金属 Sn²⁺ 易氧化,镀液稳定性较差,出现白色浑浊现象,同时高温使得镀液中还原的 Sn²⁺ 数量较多,但并不是全部沉积在基体上,沉积的 Sn 镀层很薄,此时 Sn 含量下降非常快;此外,随着镀液温度逐渐升高,沉积的 Sn 颗粒尺寸会变大,其生长优势变得明显,但高温使得置换反应、自催化沉积反应速度下降^[8],不利于 Sn 颗粒的连续堆积、生长,因此 Sn 颗粒的整体增长速度减缓,这也使得 Sn 含量降低。综合考虑,镀液温度选择 70~75℃。

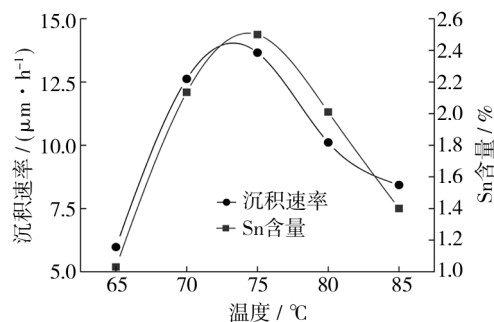


图 1 沉积速率和 Sn 含量随温度的变化

Fig.1 Effect of bath temperature on depositing rate and Sn content

2.2 时间对镀层沉积速率与 Sn 含量的影响

施镀时间对锡镀层沉积速率和镀锡后 AgCuZnSn 钎料中 Sn 含量的影响规律见图 2。由图 2 可知,随着施镀时间的延长,沉积速率先逐渐增大,后快速减小,而 Sn 含量呈逐渐增大的趋势。当施镀时间达到 25 min 时,沉积速率最高,为 13.66 μm/h。延长施镀时间,镀液中氯化亚锡等反应物浓度减小,反应物料平衡

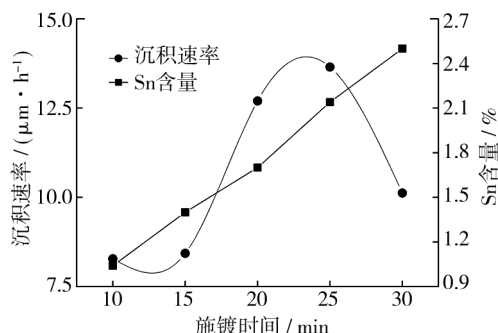


图 2 沉积速率和 Sn 含量随施镀时间的变化

Fig.2 Effect of plating time on depositing rate and Sn content

和镀液动态平衡被破坏,镀液稳定性下降,因此镀层沉积速率快速降低。当施镀时间延长至 30 min 时,镀层沉积速率降至 $10.1 \mu\text{m}/\text{h}$,但此时的 Sn 含量最高,为 2.5%。由图 2 可看出,Sn 含量随施镀时间的延长,平均每分钟递增 0.073%,Sn 含量与施镀时间呈线性关系,即反应速率接近于常数。这一规律证实了金属 Sn 的连续自催化沉积^[8],排除浸镀 Sn 的可能。根据分析,施镀时间优选 25 ~ 30 min。

2.3 pH 值对镀层沉积速率与 Sn 含量的影响

镀液 pH 值对锡镀层沉积速率和镀后 AgCuZnSn 钎料中 Sn 含量的影响规律见图 3。由图 3 可知,沉积速率和 Sn 含量随 pH 值的变化趋势基本相同,随着 pH 值升高,二者均先增大,后减小。当 pH 值为 0.75 时,二者达到峰值,且此时镀层平整、光亮;当 pH 值小于 0.75 时,镀液呈强酸性,低 pH 值有利于抑制 Sn^{2+} 的水解,促进 Sn^{2+} 在 BAg45CuZn 表面的置换反应,从而增加镀液的稳定性^[5],使得 AgCuZnSn 钎料中的 Sn 含量快速增加,因此沉积速率和 Sn 含量随 pH 值的增加而升高;当 pH 值大于 0.75 时,置换反应、自催化沉积反应速度下降,Sn 的沉积速率逐渐降低,因此 AgCuZnSn 钎料中 Sn 含量随之减少,pH 值达到 1.2 时,Sn 含量降至最小值 1.04%,而且此时镀液稳定性差,出现白色浑浊现象,Sn 镀层表面粗糙且缺陷较多。综合考虑,pH 值选择 0.70 ~ 0.75 为宜。

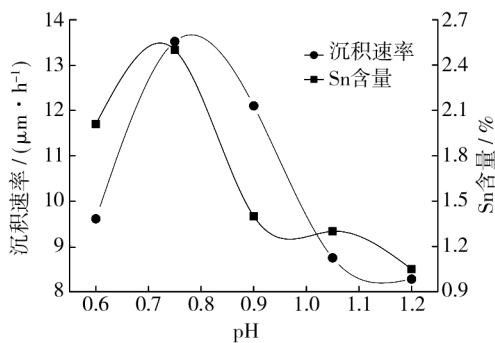


图 3 沉积速率和 Sn 含量随 pH 值的变化

Fig. 3 Effect of pH value on depositing rate and Sn content

2.4 Sn 含量对 AgCuZnSn 钎料润湿性的影响

在上述优化工艺的基础上,选择工作温度 75°C , pH 值 0.75,分别在 BAg45CuZn 表面进行 5, 10, 15, 20, 25 min 化学镀锡,所得 AgCuZnSn 钎料中 Sn 含量依次为 0.55%, 1.04%, 1.40%, 2.13% 和 2.45%,考察 Sn 含量对钎料润湿性的影响,如图 4 所示。由图 4 可以看出,随着 Sn 含量增加,AgCuZnSn 钎料的润湿铺展面积随之增大。这主要是因为金属 Sn 在 BAg45CuZn 中的扩散性好,提高了 AgCuZnSn 四元合金钎料的流动性和润湿性。同时也说明,BAg45CuZn 表面化学镀覆金属 Sn 元素后,可显著降低钎料的熔点和熔融后的表

面张力,促使 AgCuZnSn 钎料在 316LN 不锈钢基体上更好地润湿、流动,从而提高钎料的润湿铺展面积和钎焊质量。化学镀金属 Sn 之后,BAg45CuZn 钎料的润湿铺展面积提高了 10% ~ 45%。

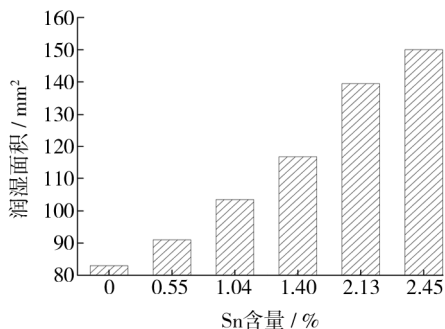


图 4 AgCuZnSn 钎料润湿性随 Sn 含量的变化

Fig. 4 Effect of Sn content on wettability of AgCuZnSn brazing filler metal

结合以上各小节分析,并考虑到钎料大规模产业化的需要,优选最佳镀锡工艺条件:工作温度 75°C , pH 值 0.75,时间 25 min。BAg45CuZn 钎料在该优选工艺下镀锡后,锡层的 SEM 照片见图 5。锡镀层呈银白色,根据图 5 可知,其表面光滑、平整,致密度高,晶粒细小且排列紧密,与基体结合较好,没有出现气孔、麻点、起皮等缺陷。该镀层的沉积速率为 $13.6 \mu\text{m}/\text{h}$,制备的 AgCuZnSn 钎料中 Sn 含量为 2.45%。在 $690 \sim 720^\circ\text{C}$ 条件下,将该钎料进行 1.5 s 的润湿实验,最大润湿铺展面积为 152 mm^2 ,说明所制备的 AgCuZnSn 钎料具有良好的润湿性。

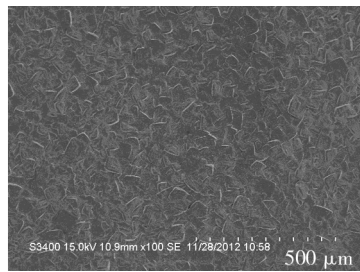


图 5 钎料表面锡镀层的 SEM 形貌

Fig. 5 SEM morphology of Sn coating on brazing filler metal

3 结论

1) 随着镀液温度和 pH 值逐渐升高,锡镀层沉积速率和 AgCuZnSn 钎料中 Sn 含量均先升高,后降低;随着施镀时间延长,沉积速率先增大,后快速减小,而 AgCuZnSn 钎料 Sn 含量则是逐渐增大。

2) BAg45CuZn 表面化学镀锡的最佳工艺为:工作温度 75°C , pH 值 0.75,时间 25 min。在该条件下获得 (下转第 107 页)

和 La^{3+} 三种稀土离子由于半径比较大,难以全部进入铁氧体晶格,部分以氧化物杂质的形式分布于晶界上;而 Y^{3+} 的半径与 Fe^{3+} 半径相差并不大,在实验条件下掺杂 Y^{3+} ,能够形成纯净的尖晶石型镍基复合铁氧体。

2) 当掺杂量为 0.1 时, Ce^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+} 或 Y^{3+} 掺杂镍基复合铁氧体粉末在常温下具有超顺磁性,但是饱和磁化强度均低于未掺杂镍基铁氧体,其中 Y^{3+} 对镍基铁氧体的饱和磁化强度影响最大。掺杂离子的磁性及半径大小都会对铁氧体的饱和磁化强度产生很大的影响。

3) 掺杂稀土离子对于改善镍基铁氧体的复介电常数有较大帮助,尤以 La^{3+} 掺杂最为明显,但对复磁导率的改善作用不太显著。

[参 考 文 献]

- [1] 刘渊,刘祥萱,王煊军,等. 离子取代镍基铁氧体的性能及吸波涂层优化设计[J]. 中国有色金属学报,2013,23(1): 168—174.
- [2] LI C J, WANG B, WANG J N. Magnetic and Microwave Absorbing Properties of Electrospun $\text{Ba}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ Nanofibers[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012,324:1305—1311.
- [3] 邓智平,刘朝辉,周国柱,等. 稀土吸波材料的研究进展[J]. 装备环境工程,2013,10(2):79—83.
- [4] 宋杰,许乃岑,王丽熙,等. 钆掺杂对锰锌铁氧体微波电磁性能的影响[J]. 中国稀土学报,2009,27(3):415—418.
- [5] 牛芳芳,黄英,季文,等. 镧掺杂钡铁氧体-聚吡咯复合膜的制备和性能[J]. 材料研究学报,2011,25(1):99—103.
- [6] NISHIO Hiroaki, MINACHI Yoshihiko, YAMAMOTO Hiroshi. Effect of Factors on Coercivity in Sr-La-Co Sintered Ferrite Magnets[J]. IEEE Trans Magn,2009,45:5281—5288.
- [7] 张瑜,薛向欣. 掺杂不同稀土氧化物对 Ni-Zn 铁氧体/泡沫铝材料吸波性能的影响[J]. 功能材料,2009,40(6):994—996.
- [8] WU Xiao-juan, ZHAO Hai-tao, ZHANG Gang, et al. Preparation and Microwave Absorption Properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Doped with Lanthanum [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008, 8(6): 1237—1240.
- [9] ZHAO Hai-tao, ZHANG Gang, MA Rui-ting. Synthesis and Electromagnetic Properties of Nanocrystalline Ni-Zn Ferrites Doped with Lanthanum [J]. Nanotechnology and Precision Engineering,2010,8(3):235—239.
- [10] SONG Jie, XU Nai-cen, WANG Li-xi, et al. Influence of Samarium Substitution on Microwave Magnetic Performance of Mn-Zn Ferrites[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society,2009,27(3):414—418.
- [11] 向军,沈湘黔,朱永伟. $\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ 铁氧体纤维的制备、结构及其磁性能[J]. 功能材料,2009,40(3):365—368.
- [12] 廖绍彬,伊光俊,刘进. 多晶铁氧体微波介电损耗的研究[J]. 北京大学学报(自然科学版),1979(3):52.
- [13] JACOBO S E, FANO W G. Dielectric Properties of Barium Hexaferrite in the Microwave Range[J]. IEEE Trans Magn, 1998(1):9.
- [14] A M Abo EI Ata, M K EI Nimr, D EI Kony. Dielectric and Magnetic Permeability Behavior of $\text{BaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{16}\text{O}_{19}$ Agnetism and Magnetic Material W-type and Magnetic Hexaferrites [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999,204(1/2):36—44.

(上接第 58 页)

的锡镀层表面光滑、平整,致密度高,沉积速率为 13.6 $\mu\text{m}/\text{h}$,制得的 AgCuZnSn 钎料 Sn 含量为 2.45%,最大润湿铺展面积为 152 mm^2 。与基体 BAg45CuZn 钎料相比,镀锡钎料的润湿性有大幅度提高,铺展性好。

[参 考 文 献]

- [1] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 第 2 版. 北京:化学工业出版社,2012:331—340.
- [2] 田文增,陈白珍,何新快,等. 酸性氯化物型化学镀锡的增厚工艺研究[J]. 中国表面工程,2005,18(6):41—44.
- [3] 徐瑞东,郭忠诚,朱晓云,等. 化学镀锡层可焊性研究[J]. 电子工艺技术,2002,23(3):98—100.
- [4] TOMITA Y, MORIFUJI T, TOMISAKA M. Cu Bump Interconnections in 20 μm -pitch at Low Temperature Utilizing Electroless Tin-plating on 3D Stacked LSI [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan,2003,36:119—128.
- [5] 田文增. 酸性化学镀锡工艺研究与机理分析[D]. 长沙:中南大学,2006:38—42.
- [6] 杨余芳,文朝晖,邓斌,等. 工艺条件对硫脲-酒石酸-柠檬酸三配位体系化学镀锡沉积速度的影响[J]. 材料保护,2011,44(4):34—37.
- [7] 周栋,王瑀,丁毅,等. 黄铜拉链化学镀锡工艺研究[J]. 表面技术,2010,39(2):58—60.
- [8] 徐磊,何捍卫,周科朝,等. 化学镀锡工艺参数对沉积速率、镀层厚度及表面形貌的影响[J]. 材料保护,2009,42(5):32—35.
- [9] 邹僊. 钎焊[M]. 北京:机械工业出版社,1988:30—32.
- [10] 张子荣. 简明焊接材料选用手册[M]. 第 3 版. 北京:机械工业出版社,2012:594—606.
- [11] 王星星,龙伟民,袁红高,等. 一种钎料表面洁净处理装置:中国,201220118612.7[P]. 2012-10-10.