

doi: 10. 3969/j. issn. 1001-3849. 2017. 08. 003

氨基磺酸盐电镀镍层内应力的影响因素研究

刘德鑫, 彭晓杰, 赵桂兰, 肖 阳

(郑州航天电子技术有限公司, 河南 郑州 400061)

摘要: 镀镍层内应力是影响镀镍层质量的重要因素,介绍了一种镀镍层内应力的测试方法,通过设计正交试验,分析了氨基磺酸盐电镀镍层内应力的影响因素;优选了氨基磺酸盐镀镍的工艺,并探究了 NiCl₂·6H₂O 含量、pH、温度、电流密度及添加剂对镀层内应力的影响,为槽液的维护和镀层改善提供了参考。

关键词: 镀镍层; 正交试验; 内应力; 影响因素

中图分类号: TQ153.12 **文献标识码:** A

Study on Influence Factors of Internal Stress of Nickel Coatings Electroplated using Aminosulfonate

LIU Dexin, PENG Xiaojie, ZHAO Guilan, XIAO Yang

(Zhengzhou Aerospace Electric Technology Co. LTD, Zhengzhou 400061, China)

Abstract: Internal stress is a crucial factor for the quality of nickel electrodeposition. A measuring method for the internal stress of nickel aminosulfonate electrodeposition was described and the influence factors of internal were analyzed by orthogonal test. Process conditions of aminosulfonate electrodeposition technology were optimized, effects of nickel chloride content, pH value, temperature, current density as well as additive on the internal stress of the coatings were also investigated. A reference about maintaining bath solution of nickel electrodeposition and improving nickel plating was provided.

Keyword: nickel plating; orthogonal test; internal stress; influence factor

引 言

自 1843 年 R. 班特格尔(R. Bottger) 发明电镀镍以来,至今已经有一百多年的历史,随着生产发展和科技进步,镀镍电解液种类不断出现和完善。电镀镍无论作为防护装饰性镀层还是功能性镀层都有着广泛的用途,已成为电镀工业中最为重要的镀种,也是目前采用添加剂和光亮剂种类最多的镀

种。近年来,镀镍层在电子电镀中的应用日渐增长,特别是在电子通信、航空、航天接插件领域,对于基体材料为铜及铜合金的接触体,为提高产品的可靠性,表面主要采用镀金工艺,基体中的铜元素和其他元素向金层表面扩散使金层很快变色已成为大家的共识^[1]。氨基磺酸盐镀镍层应力低、致密度高及镀层本身不扩散,能很好的起到金的阻挡层作用。已有不少关于镀镍的研究,但 Cu-Ni-Au 镀层

收稿日期: 2017-02-13

修回日期: 2017-03-31

结构中镀镍层的应力研究的资料则相对较少,尤其在接插件电镀过程中,通常采用滚镀的方法,有着区别于挂镀的特点。

本文拟就影响滚振镀氨基磺酸镍镀层内应力的因素进行分析,以促进其工艺技术的进步。

1 实验方法

1.1 正交试验设计

电镀层内应力是由于电沉积过程中不平衡的结晶过程引起的,通常一些物理和化学因素都会影响镀层的内应力,比如镀液组分与含量、电镀工艺参数(主要包括pH、温度、电流密度等)^[2],此外,镀镍添加剂的种类和含量也给镀镍层内应力带来重要影响;参考实际生产过程的经验数据,配制氨基磺酸盐基础实验槽液组成为:

氨基磺酸镍	70 g/L
H ₃ BO ₃	40 g/L
HS 润湿剂	2 g/L

拟采用正交试验的方法,通过控制主要因素及其变化水平,分析主要因素对镀层内应力的影响,并确定Cu-Ni-Au镀层体系镀镍工艺的最佳范围。在此基础上,通过控制变量的方法,进一步研究添加剂对镀镍层内应力的影响。根据实验工艺的初步要求,确立氯化镍含量、镀液pH、温度和阴极电流密度四个因素,每个因素选择三个水平,不考虑交互作用,采用L₉(3⁴)安排试验,试验因素和水平见表1所示。

表1 正交试验因素和水平表

水平	$\rho(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	pH	$\theta / ^\circ\text{C}$	$J_k / (\text{A} \cdot \text{dm}^{-2})$
1	12	3.7	45	0.5
2	20	4.0	50	1.0
3	25	4.5	55	2.0

正交试验各因素水平的选取参考了实际生产的经验参数范围。

由于添加剂对镀层内应力的影响较为复杂,在优选工艺参数的基础上,进行控制添加剂用量

的补充实验,分别控制添加剂体积分数为0、0.0002、0.0005、0.0010、0.0020和0.0030,进一步探究添加剂及其含量对氨基磺酸镍镀层内应力的影响。

2.2 镀层内应力测试方法

条形阴极法是一种经典的内应力测量方法,基本形式是采用一片狭长的金属薄片作阴极,其中一面由绝缘膜保护,另一面受镀。电镀过程产生的内应力会使薄片阴极的下端弯曲,如果试片镀后保持平直,可视为内应力为零。基于此原理,本实验采用美国STD公司的PN683应力分析系统测试镀镍层应力,它由一个一次性测试片(镍铁合金材料)、PN785型电镀槽、PN683应力分析仪组成。其应力计算公式为:

$$\sigma = dKM \times 58.4 \div \delta$$

其中 σ 为内应力,MPa; d 为测试片两脚之间的距离,由PN683应力分析仪读出刻度,无单位; δ 为镀层厚度(由X-射线测厚仪测试), μm ;K是测试片校准系数,值为0.2652,M表示电镀的弹力系数,值为1.429。用单位时间内获得的镀层厚度表示其沉积速率。

3 结果与讨论

3.1 正交试验结果

金属电沉积得到的镀层内部通常处于应力状态之中,这种应力是没有外力和温度场存在下出现在沉积层内部的应力,称为内应力。电镀层的内应力从宏观上通常分为两类,一类是压应力,此类应力使镀层本身体积有膨胀趋势,一类是张应力,此类应力使镀层体积有收缩趋势;通常情况下,人们发现,张应力大于+80MPa或压应力小于-70MPa时,镀层分别会出现爆皮和鼓泡现象^[3],二者均能使镀层失效,因此,镀层的内应力越小越好。

本实验通过内应力大小 σ 和沉积速度 v 来评价沉积过程工艺参数,采用极差分析法分析实验结果,以期获得在理论和应用上具有指导意义的氨基磺酸镍工艺,其测试结果见表2(为便于区别应力性质,张应力为+,压应力为-)。

表 2 正交试验设计与结果

试验号	$\rho(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	pH	$\theta / ^\circ\text{C}$	$J_k / (\text{A} \cdot \text{dm}^{-2})$	σ / MPa	$v / (\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1})$
1	12	3.7	45	0.5	+12.1	0.09
2	12	4.0	50	1	+33.6	0.19
3	12	4.3	55	2	+41.9	0.30
4	20	3.7	50	2	+61.5	0.30
5	20	4.0	55	0.5	+48.7	0.09
6	20	4.3	45	1	+67.2	0.17
7	25	3.7	55	1	+55.5	0.17
8	25	4.0	45	2	+62.8	0.31
9	25	4.3	50	0.5	+86.0	0.09
K1	87.6	129.1	142.1	146.8		
K2	177.4	145.1	181.1	156.3		
K3	204.3	195.1	146.1	166.2		
$\bar{K}1$	29.2	43.0	47.4	48.9		
$\bar{K}2$	59.1	48.4	60.4	52.1		
$\bar{K}3$	68.1	65.0	48.7	55.4		
R	38.9	22.0	13.0	6.5		

表 2 中 ,K1、K2、K3 分别为各因素三水平下获得镀镍层内应力的总和, $\bar{K}1$ 、 $\bar{K}2$ 、 $\bar{K}3$ 分别为各因素三个水平下镀镍层内应力的平均值,在采用极差分析的时候,极差 R($R = X_{\max} - X_{\min}$,即平均内应力最大值与最小值的差值)的大小反映了该因素下水平变化对实验结果的影响大小;显然,在该实验条件下,对内应力影响因素的主次顺序依次为: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 含量 > 镀液 pH > 温度 > 电流密度,且获得的镀层均表现为张应力。在正交试验设计里,通常,主要因素选取最佳水平,次要因素统筹考虑选取适当水平。在基础配方的基础上,优选了氨基磺酸盐电镀镍工艺参数,如表 3 所示。

表 3 优化后的氨基磺酸盐镀镍工艺参数

主要参数	$\rho(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	pH	$\theta / ^\circ\text{C}$	$J_k / (\text{A} \cdot \text{dm}^{-2})$
参数值	12	4.0	55	0.5

3.2 镀液成分对内应力的影响

镀液成分里 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的含量是影响镀镍层

内应力最为显著的因素,这种影响主要体现在镀液中氯离子的含量上。研究表明,在众多的镀镍溶液体系中,氯化物型镀镍层应力达到 280 ~ 340 MPa,瓦特镍的内应力只有 140 MPa,氨基磺酸镍的内应力最低,在 70 MPa 以内^[4]。正交试验结果表明,氯化镍的质量浓度从 12 g/L 增加到 25 g/L 时,当不考虑次要因素变化时,镀层张应力平均值也相应的增加到原来的 2 倍多;在氨基磺酸盐镀镍工艺中,氯离子主要起促进阳极溶解、防止阳极钝化的作用,其含量与镀镍层应力值成正相关关系。因此,在保证阳极正常溶解的情况下,氯离子含量应尽量保持在较低的水平(控制在工艺下限),以防止镀镍层产生过大的张应力。

3.3 工艺参数对内应力的影响

镀液 pH 也是镀层内应力的重要影响因素^[5],pH 过高或过低都不利于获得低应力的镀层。正交试验结果表明,pH 为 3.7 时,镀层平均张应力为 43 MPa,当 pH 调整到 4.0 时,平均张应力呈增加趋势但并不显著,而当 pH 为 4.3 时,镀层平均张应力

达到 65 MPa,此时观察镀镍层发现表面有少量微粒造成的凸起,这是因为镀液 pH 升高导致氢氧化镍微粒生成,夹杂到镀层中,使镀层的体积和力学性能发生变化,产生内应力;pH 较低时,阴极往往伴有氢析出,原子状态的氢或者氢化物扩散到镀层金属晶格缺陷处,对周围金属组织产生一定的压力,由于氢金属中扩散性好,镀层中的氢能迅速逸出形成氢分子,造成镀层收缩;在氨基磺酸镀镍工艺中,pH 范围为 3.5~4.3,实际生产中控制在 4.0 为宜。

研究表明^[2], θ 低于 35℃ 时,内应力较大,在 35℃ 以上,镀层内应力急剧减小,在达到 60℃ 后,内应力变化趋于平稳。在本正交试验的温度范围内,温度的变化对内应力影响并不明显;电流密度的增加会导致镀镍层内应力的增加,但幅度不大,影响不甚显著;而对沉积速度的极差法分析表明,电流密度是决定沉积速度的最重要因素;电流密度增加,沉积速度越大;但在接插件滚镀过程中,电流密度不宜过大,否则会导致镀层厚度不均,难以控制;在低电流密度、高温条件下电镀,有利于降低张应力,甚至是获得有压应力的镀层,当 θ 超过 60℃,氨基磺酸镍容易分解;因此,选取小电流密度电镀时,55℃ 是一个较为合适的电镀温度。

3.4 添加剂对镀层内应力的影响

添加剂在简单镀液中的作用主要是增大阴极极化,改善镀层的结晶,并改善镀液的分散能力和深镀能力,使镀层细致、平整、光亮,降低镀层张应力并转移成压应力^[6]。实验所用镀镍添加剂为 HS 复合添加剂,其主要成分为糖精。滚筒电镀对添加剂的要求不同于挂镀,需严格控制添加剂用量,否则会影响镀层的结合力;在正交试验优选工艺(基础配方+表 4 工艺)的基础上,对 HS 添加剂的含量与内应力的关系进行研究。不同含量添加剂的应力测试结果如表 4 所示。

表 4 不同含量添加剂下应力和沉积速率测试结果

φ (添加剂)	0	0.0002	0.0005	0.0010	0.0020	0.0030
σ /MPa	+11.7	-70.8	-69.1	-76.5	-72.3	-107.0
v / ($\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$)	0.17	0.17	0.17	0.17	0.18	0.19

由表 4 可以看出,当不含 HS 添加剂时,即采用优化后的工艺获得的镀层表现为张应力,其值仅为 11.7 MPa,与正交试验里第 2 组试验对比,可以发现,镀层应力更低。这同时也说明,在较高温度和低电流密度下,更容易降低涂层内应力;含有 HS 添加剂的镀层均表现为压应力,这是因为该添加剂以糖精为主要成分,此类添加剂中某些成分与镀层一起沉积,在金属镍结晶过程中,这些成分夹杂在晶界,导致金属镍结晶发生位移,产生内应力。由于基体上镀层的结晶与原基体上的结晶层相比有向外伸长的趋势,添加剂的使用通常导致镀层产生压应力。极少量的添加剂含量即改变了应力性质,说明这种作用非常明显。从条形阴极上获得的镍镀层表观判断,添加剂使得镀层结晶更细,镀层更加光亮;沉积速度的测试表明,添加剂对沉积速率影响不明显。

HS 添加剂使镀层产生压应力,如果含量适当,可以将镀层原本的张应力抵消,同时提高了镀层的韧性和延展性。在 HS 添加剂体积分数小于 0.0020 时,应力变化不明显,当添加剂体积分数为 0.0002,镀层内应力达到 70.8 MPa,继续增加添加剂含量,体积分数达到 0.0030 时,应力急剧增加到 107 MPa。按照韩书梅的研究^[1],氨基磺酸镍镀镍层作为镀金中间层在初始配制时,为了达到无应力效果,应加入极少量的添加剂。因此,HS 添加剂的开缸体积分数应严格控制在 0.0020 以下,镀液调整过程中在不影响镀镍层光亮度的情况下,不再添加。

3.5 杂质含量对镀层内应力的影响

杂质对镀层内应力的影响较为复杂,因为相对其他电镀参数等因素,杂质含量不易监控,往往在积累到一定量后才导致镀层出现故障;最常见的影响镀镍层应力的杂质分为有机杂质和金属杂质两类。

镀镍是使用添加剂和光亮剂种类最多的镀种,而这些添加剂主要成分是有机物,当 HS 添加剂用量不当,长期使用造成有机物分解的积累,导致镀液分散能力变差,同时会增加镀层内应力。如果发现镀层亮度好,且容易起皮时,通常

是有机杂质较多的原因^[2]。分别取未作处理的在线工作液和适量活性炭处理过的在线工作液,在同样工艺条件下进行镀层应力测试,前者获得的镀层压应力为 +112 MPa,而活性炭处理过的在线工作液获得的镀层应力为 +25.6 MPa。这是因为未作处理的工作液有大量的有机添加剂及其分解产物的积累。因此,必须定期过滤镀液的有机杂质,防止过量积累造成镀层压应力增大带来结合力不良的问题。

金属杂质的存在会影响镀镍液的分散能力,导致异种金属的沉积,增加镀镍层的应力;此类杂质含量可用原子分光光度计测试,但是却难以处理。氨基磺酸镀镍液中常见的金属杂质有铜、锌和铁等;铜的沉积,会导致出现海绵状镀层,造成镍层应力增加;铁杂质含量过高也会导致镀镍层发脆,应力增加。研究表明^[7],铜质量浓度高于0.01 g/L,Fe质量浓度高于0.08 g/L时,这种影响尤为明显,因此,在生产中,为获得低应力、结合力好的镀层,应及时对镀液中的金属杂质含量进行分析,并及时用电解法去除。

4 结 论

氨基磺酸镀镍工艺属于低应力镀镍工艺,在电子电镀行业有着重要应用,但其使用成本较高,因为镀层结合力问题造成的返工也带来了巨大的浪费,因此,深入了解镀镍层内应力的产生机理、影响因素,并对其进行定量表征,对调控氨基磺酸镀镍工艺生产有重要的实际意义。采用正交试验优选了氨基磺酸盐电镀镍的工艺,获得了应力为

11.7 MPa的低应力氨基磺酸盐镀镍层,并从影响镀镍层内应力因素的角度,对镀液的日常操作和工艺管理维护提出了建议,结论如下:

1) 优选的氨基磺酸镍的工艺为:70 g/L 氨基磺酸镍,40 g/L H_3BO_3 ,12 g/L $NiCl_2 \cdot 6H_2O$,2 g/L HS润湿剂,HS添加剂体积分数 ≤ 0.0020 ,pH为4.0, θ 为55℃, J_k 为0.5 A/dm²。

2) 对氨基磺酸盐镀镍层应力影响因素的分析为工艺调整维护提供了重要依据,应力测试仪可监控镀镍槽的状态,包括镀液主要组分含量、pH、温度及杂质含量等,可通过对渡槽应力的测试,使各因素水平控制在合理的范围内,降低镀层应力,延长镀液寿命。

参考文献

- [1] 沈涪. 接插件电镀[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007: 32.
- [2] 刘仁志. 影响镀镍层内应力的因素及排除方法[J]. 电镀与涂饰, 2004 (5): 64-66.
- [3] 唐天君. 化学镀镍内应力的研究[J]. 表面技术, 2002, 31(1): 16-22.
- [4] 李延伟, 黄晓曦, 杨哲龙, 等. 镀镍层内应力及其测量方法[J]. 电镀与环保, 2011, 31(1): 4-7.
- [5] 李延伟, 姚金环, 杨哲龙. 氨基磺酸盐镀镍过程内应力产生及变化的因素与机理[J]. 材料保护, 2008, 41(10): 34-36.
- [6] 冯立明. 电镀工艺与设备[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 116.
- [7] 张炳乾, 何长林. 电镀液故障处理[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006: 76-78.
- [9] Romankiw L T. A path from electroplating through lithographic masks in electronics to LIGA in MEMS[J]. Electrochimica Acta, 1997, 42(20~22): 2985-3005.
- [10] Natsu W, Ooshiro S, Kunieda M. Research on generation of three-dimensional surface with micro-electrolyte jet machining[J]. CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology, 2008 (1): 27-34.
- [11] 兰龙, 谭俊, 杜军, 等. 超声波辅助选择性电沉积技术研究进展[J]. 中国机械工程, 2015, 26(9): 1260-1270.
- [12] 李加东, 吴一辉, 张平, 等. 掩模电镀镍微结构的镀层均匀性研究[J]. 光学精密工程, 2008, 16(3): 452-458.
- [13] 范晖, 田宗军, 黄因慧, 等. 叠层模板电沉积中沉积均匀性的实验研究[J]. 华南理工大学学报, 2009, 37(9): 117-122.
- [14] 周海飞, 祝邴伟, 钱洲亥. 复合电沉积中共沉积过程的研究概况[J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(3): 50-53.

(上接第5页)