

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.03.008

铜质电子产品表面化学镀锡研究

李祥^{1*}, 李培英²

(1.河南经贸职业学院, 河南 郑州 450000; 2.河南财经政法大学, 河南 郑州 450000)

摘要: 以电子产品常用的T2紫铜作为基体进行化学镀锡。通过改变沉积时间,制备了厚度为0.5~4.2 μm 的锡镀层。采用扫描电镜分析了锡镀层的微观形貌,采用电化学工作站测试了锡镀层的和紫铜的交流阻抗谱,对耐腐蚀性能进行比较。结果表明:紫铜表面化学镀锡后,其耐腐蚀性能得到改善。沉积时间对锡镀层的微观形貌和耐腐蚀性能有一定影响;随着沉积时间从3 min延长至70 min,锡镀层的微观形貌发生变化,耐腐蚀性能经历了先变好后变差的过程;沉积时间为55 min时制备的锡镀层中主要含有Sn、Cu和C元素,含量分别为89.48%、3.72%、6.80%,各元素均匀分布,其耐腐蚀性能最好。

关键词: 化学镀锡;沉积时间;锡镀层厚度;微观形貌;耐腐蚀性能

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Study on Electroless Tin Plating on Copper Electronic Products

LI Xiang^{1*}, LI Peiying²

(1.Henan Institute of Economics and Trade, Zhengzhou 450000, China;

2.Henan University of Economics and Law, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: Electroless tin plating experiment was carried out on T2 red copper which was commonly used in electronic products. Tin coatings with a thickness of 0.5–4.2 μm were prepared by changing deposition time. Scanning electron microscope was used to analyze the microstructure of tin coating and electrochemical workstation was used to test the corrosion resistance of tin coating. The corrosion resistance of tin coating was compared with that of red copper. The results showed that the corrosion resistance of red copper was improved after electroless tin plating, while deposition time has an effect on the microstructure and corrosion resistance of tin coating. With the prolonging of deposition time from 3 min to 70 min, the microstructure of tin coating was changed, and the corrosion resistance of tin coating experienced a process of getting better to getting worse. When the deposition time was 55 min, the tin coating was mainly composed of Sn, Cu and C and possessed the best corrosion resistance. The content of Sn, Cu and C was 89.48%, 3.72%, 6.80%, respectively. These elements were evenly distributed in the coating.

Keywords: electroless tin plating; deposition time; thickness of tin coating; microstructure; corrosion resistance

收稿日期: 2019-11-09

修回日期: 2019-12-11

通信作者: 李祥, henan_1363@163.com

基金项目: 河南省科技厅项目(9412015Y1363)

锡因具有诸多优良特性被广泛地应用于各个行业。例如,锡具有装饰作用,可以用于食品包装;锡具有较高的比容和能量密度,可以作为锂离子电池的负极材料;锡具有优良的导电性、耐蚀性和可焊性,可以用于印制电路板和集成电路芯片等电子产品的制造^[1]。随着电子工业的迅猛发展,电子产品表面镀锡的重要性日益提升。化学镀锡与电镀锡相比具有独特的优势,其操作流程简单、镀液的均镀和深镀能力较好而且不受工件几何形状的限制。近年来,化学镀锡受到了广泛关注,对化学镀锡工艺及镀层的性能进行研究具有重要的理论意义和实用价值^[2-4]。

电子产品以铜质的居多,为便于实验及后续测试和分析,本文以T2紫铜作为基体进行化学镀锡实验。通过改变沉积时间,在紫铜板表面制备了不同厚度的锡镀层,并对锡镀层的性能进行了对比研究。

1 试验

1.1 试验原理

使用聚四氟乙烯槽装溶液,槽内置了不锈钢加热管对溶液进行加热,温度传感器和温控仪用来对溶液的温度进行实时监测与控制。基体悬挂在挂具上,通过挂具的升降使基体完全浸没于溶液中。

1.2 锡镀层的制备

T2紫铜作为基体,其尺寸为30 mm×12 mm×1.5 mm,化学成分(质量分数)为:Sb 0.002%、As 0.002%、Fe 0.005%、Pb 0.005%、S 0.005%,余量为Cu。

紫铜的处理流程:打磨→除油→抛光→水洗→吹干。处理后的紫铜板迅速浸入化学镀锡溶液(如表1所示)中,溶液温度控制在 $(45\pm 1)^{\circ}\text{C}$,沉积时间分别为3 min、8 min、15 min、30 min、55 min、70 min。

1.3 锡镀层的性能测试

锡镀层的厚度测量:采用测厚仪测量锡镀层厚度,每个样品测量5次,取其平均值。

锡镀层的微观形貌分析:采用MERLIN Compact扫描电镜对锡镀层的微观形貌进行分析,并用

表1 化学镀锡溶液的组成

组成	用量
硫酸亚锡/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	25
浓硫酸/ $(\text{ml}\cdot\text{L}^{-1})$	45
次亚磷酸钠/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	80
硫脲/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	60
添加剂A/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	2
添加剂B/ $(\text{ml}\cdot\text{L}^{-1})$	0.5
添加剂C/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.7

Oxford能谱仪对锡镀层表面元素分布进行表征。

锡镀层的耐腐蚀性能测试:采用PARSTAT 2273电化学工作站进行电化学腐蚀试验,测试锡镀层在3.5%(质量分数)氯化钠溶液中的电化学阻抗谱。以饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极,待测试样为工作电极。

2 结果与分析

2.1 锡镀层的厚度

图1为锡镀层厚度与沉积时间的关系。从图中可以看出,沉积时间为3 min时,锡镀层很薄,不到 $0.5\ \mu\text{m}$ 。随着沉积时间的延长,锡镀层的厚度明显增加,当沉积时间为70 min时,锡镀层的厚度达到 $4.2\ \mu\text{m}$ 。虽然锡镀层的厚度随着沉积时间的延长而增加,但曲线的斜率随着沉积时间的延长呈降低的趋势。

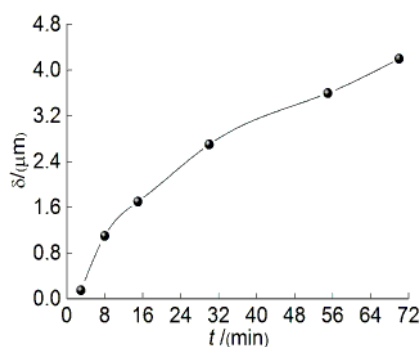


图1 锡镀层的厚度与沉积时间的关系

紫铜表面化学镀锡过程可划分为两个阶段^[5]:置换反应阶段和还原反应阶段。在置换反应阶段,紫铜表面发生铜置换锡单质反应,开始时锡的沉积速度较快,因此,随着沉积时间的延长,锡镀层的厚

度明显增加。当紫铜表面完全被锡覆盖后,将不再进行置换反应,转为还原反应。在还原反应阶段,由于还原反应速率小于置换反应速率,因此,锡的沉积速度变慢,锡镀层厚度增加的速度下降。

2.2 锡镀层的微观形貌

图2为不同沉积时间下制备的锡镀层的微观形貌。

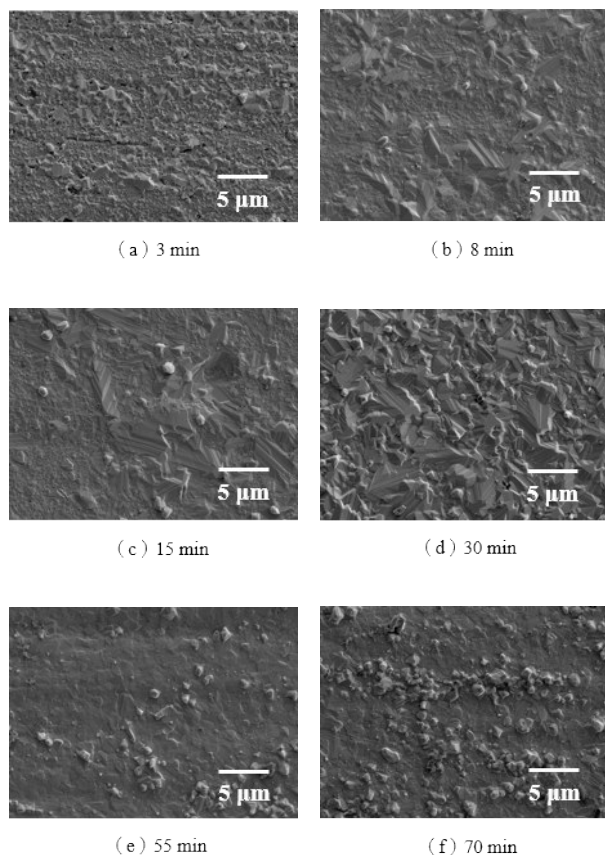


图2 不同沉积时间下制备的锡镀层的微观形貌

如图2(a)所示,当沉积时间为3 min时,在制备的锡镀层表面可以观察到不规则的孔隙,说明锡镀层未完全覆盖紫铜表面。随着沉积时间的延长,紫铜表面完全被锡镀层覆盖,锡镀层的微观形貌也发生变化。如图2(c)所示,当沉积时间为15 min时,锡镀层晶粒的形态不规则,块状晶粒和条状晶粒混合,无规律分布。当沉积时间为30~70 min时,锡镀层表面块状晶粒的数量增多,分布更为密集,并出现晶粒堆积现象。分析认为,随着沉积时间的延

长,锡镀层的微观形貌发生变化主要原因是:沉积时间较短时,紫铜表面存在较多的成核位点,有利于晶粒成核,使锡不断沉积。随着沉积时间的延长,新沉积的锡会在紫铜表面已沉积锡的位置优先生长,从而导致紫铜表面不均匀沉积,容易出现晶粒堆积现象。

2.3 锡镀层的耐腐蚀性能

图3(a)为紫铜的Nyquist图谱,图3(b)为不同沉积时间下制备的锡镀层的Nyquist图谱。可以看出,紫铜和锡镀层的Nyquist图谱特征相似,均由单一的容抗弧构成,说明紫铜和锡镀层的腐蚀反应都受电化学控制。

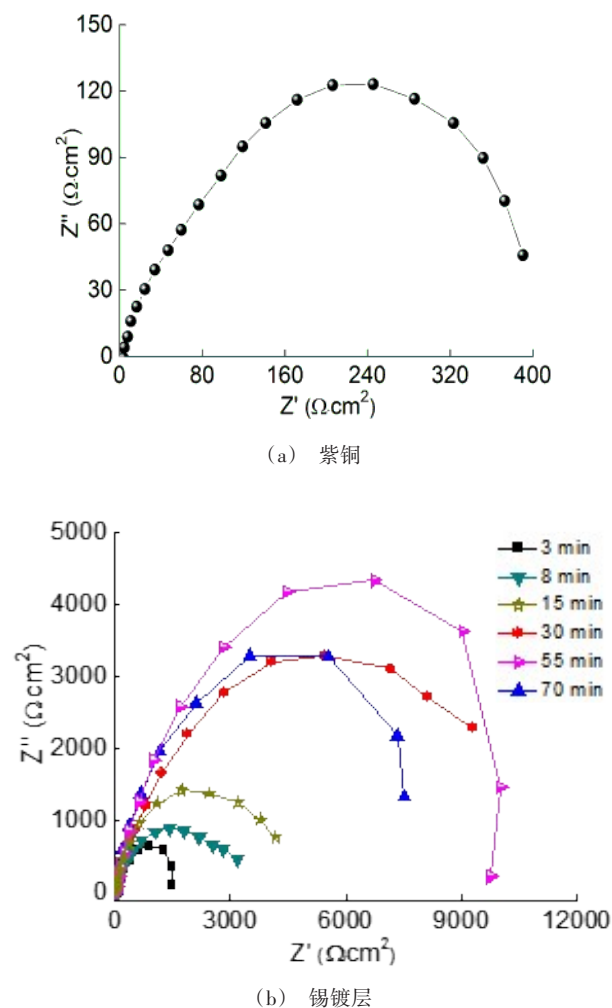


图3 紫铜和锡镀层的Nyquist图谱

通过对比不难看出,锡镀层的容抗弧曲率半径明显大于紫铜的容抗弧曲率半径。通常认为,容抗弧的曲率半径越大,材料的耐腐蚀性能越好^[6]。因此,紫铜表面化学镀锡后,其耐蚀性得以改善。另外,由图4(b)还可以看出,当沉积时间为3 min时,锡镀层的容抗弧曲率半径最小。由于此时制备的锡镀层很薄,所以耐腐蚀性能差。随着沉积时间的延长,锡镀层的容抗弧曲率半径先增大后减小,当沉积时间为55 min时,锡镀层的容抗弧曲率半径最大,说明其耐腐蚀性能最好。这是由于沉积时间为55 min时制备的锡镀层较厚,且微观形貌质量相对最好。研究已证实,厚度和形貌是影响镀层耐腐蚀性能的主要因素。当沉积时间为70 min时,制备的锡镀层虽然更厚,但微观形貌呈现变差趋向,从而导致其耐腐蚀性能变差。

采用Zview软件对Nyquist图谱进行拟合,得到紫铜和锡镀层的电荷转移电阻(R_{ct}),如图4所示。

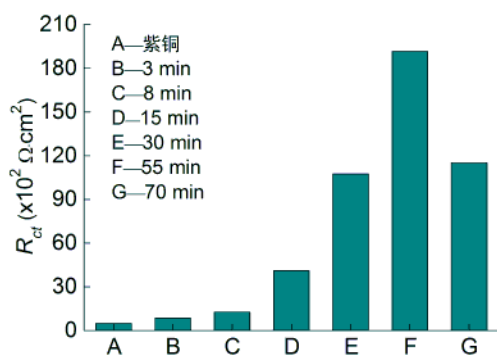


图4 紫铜和锡镀层的电荷转移电阻(R_{ct})

紫铜的电荷转移电阻约为 $480 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。紫铜表面化学镀锡后,电荷转移明显电阻增大,说明锡镀层能提高紫铜的耐腐蚀性能。当沉积时间为3 min时,锡镀层的电荷转移电阻约为 $850 \Omega \cdot \text{cm}^2$,较紫铜的电荷转移电阻增大了近1倍。随着沉积时间从3 min延长至55 min,锡镀层的电荷转移电阻由 $850 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增大至 $19160 \Omega \cdot \text{cm}^2$,较紫铜的电荷转移电

阻增大了近40倍。但沉积时间从55 min继续延长至70 min时,锡镀层的电荷转移电阻转而降低。综上所述,紫铜表面化学镀锡后,其耐蚀性得以改善,但沉积时间对锡镀层的耐腐蚀性能有一定影响。结合Nyquist图谱和电荷转移电阻分析结果,当沉积时间为55 min时,锡镀层的容抗弧曲率半径和电荷转移电阻最大,其耐腐蚀性能最好。

3 结论

(1)通过改变沉积时间,在紫铜表面制备了厚度为 $0.5 \sim 4.2 \mu\text{m}$ 的锡镀层。紫铜表面化学镀锡后,其耐蚀性得以改善。

(2)沉积时间对锡镀层的微观形貌和耐腐蚀性能有一定影响,当沉积时间在3~55 min范围内时,随着沉积时间的延长,锡镀层的耐腐蚀性能提高。当沉积时间在55~70 min范围内时,随着沉积时间的延长,锡镀层的耐腐蚀性能变差。沉积时间为55 min时制备的锡镀层耐腐蚀性能最好。

参考文献

- [1] 李俊华,费锡明,徐芳. 2种有机添加剂对锡电沉积的影响[J]. 应用化学,2006,23(9):1042-1046.
- [2] 郭忠诚,徐瑞东. 铜基上化学镀锡[J]. 电镀与环保,2000,20(5):22-23.
- [3] Atsuo S, Kanbayashi Y, Takano Y, et al. Effects of additives on the deposition rate of autocatalytic electroless tin plating[J]. Journal of the Surface Finishing Society of Japan, 1995, 46(7): 667-669.
- [4] 肖忠良,曾鹏,周朝花,等. 化学镀锡中光亮剂PPS、咪唑和HD在Sn表面的吸附作用实验与模拟研究[J]. 表面技术,2018,47(12):270-276.
- [5] 程骏. PCB上镀锡工艺研究及其电化学过程探讨[D]. 武汉:湖北工业大学,2010.
- [6] 陈健,陈玉鑫,黄涛,等. 不同铬含量耐候钢在高湿热模拟环境中的耐腐蚀性能[J]. 机械工程材料,2019,43(4):53-58.