

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.12.005

工艺条件对线路板化学镀钯的影响

文明立^{1,2}, 赵超³, 杨义华^{1,2}, 陈伟^{1,2}, 彭小英^{1,2}, 刘光明^{3*}

(1. 吉安宏达秋科技有限公司, 江西吉安 343900; 2. 深圳宏达秋科技有限公司, 广东深圳 518104; 3. 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西南昌 330063)

摘要: 线路板镍层上传统化学镀金过程中存在镍层腐蚀问题, 本文针对本公司开发的线路板化学镀镍钯金工艺的化学镀钯配方, 研究了化学镀钯温度和pH对沉积速率、钯层形貌和镀金后镍腐蚀的影响。结果表明, 在45℃~60℃区间化学镀钯沉积速度随温度呈近线性增加; 在pH为6.0~8.0之间镀钯沉积速率随pH值增加也缓慢增加。在50℃, pH=7.2时化学镀钯沉积速率稳定, 镀层结晶细致, 能够有效减少镀金时产生的镍腐蚀, 得到的镍钯金镀层平均断裂拉力为2.0 g, 断裂模式均为模式A-3焊点肩部断裂, 具有良好的金线邦定性能。

关键词: 镍钯金镀层; 温度; pH值; 化学镀钯

中图分类号: TQ153.19

文献标识码: A

Effect of Process Conditions on Electroless Palladium Plating on Circuit Boards

WEN Mingli^{1,2}, ZHAO Chao³, YANG Yihua^{1,2}, CHEN Wei^{1,2}, PENG Xiaoying^{1,2},
LIU Guangming^{3*}

(1. Ji'an HongDaQiu Technology Co., Ltd., Ji'an 343900, China; 2. Shenzhen HongDaQiu Technology Co., Ltd., Shenzhen 518104, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: For circuit board, corrosion of the nickel layer occurs during the traditional electroless gold plating on the nickel layer. Our company developed a process for electroless nickel palladium plating on circuit boards. The effects of electroless palladium plating temperature and pH on the deposition rate, palladium plating layer morphology and nickel layer corrosion during gold plating were studied. The results show that the deposition rate of electroless palladium plating in the temperature range of 45~60℃ increases nearly linearly with temperature. The deposition rate of palladium plating in the pH range of 6.0 and 8.0 also increase slowly with the increase of pH value. When the temperature is 50℃ and the pH value is 7.2, the deposition rate of electroless palladium plating is stable, and the crystallization of the coating is fine, which can effectively reduce the nickel corrosion during gold plating. The average breaking force of the nickel palladium coating is 2.0 g. The fracture mode is determined to be mode A-3 solder joint fracture. The fracture mode was determined to be A-3 solder joint fracture. The obtained nickel-pal-

收稿日期: 2020-04-05

修回日期: 2020-05-19

通讯作者: 刘光明, Email: gemLiu@126.com

基金项目: 吉安市重大科技专项[2019]55号; 国家自然科学基金项目(No.51961028)

ladium gold coating showed good gold wire bonding performance.

Keywords: nickel-palladium-gold coating; temperature; pH; electroless palladium plating

随着电子产品的尺寸不断减小,印制线路板不断朝着高密度的趋势发展^[1],同一块线路板需要同时满足多种安装方式如焊接和金线键合。尽管传统的化学镀镍金工艺得到的镀层均匀平整具有良好的焊接及多次焊接性能,能够兼容各种助焊剂并符合“无铅化”要求而被广泛应用^[2,3],但依然容易发生“黑盘”现象,即镀金过程中由于金与镍的电位差较大,置换反应剧烈,使镍磷层局部区域构成原电池,产生过度腐蚀^[4]。通过在镍层与金层之间引入钯层得到镍钯金镀层可以有效解决这一问题,同时具有良好的焊接性和键合性能^[5]。

镀钯层性能的影响因素众多,其中工艺条件如温度、pH值的选择是化学镀钯的关键因素之一,本文研究了以次磷酸钠为还原剂的化学镀钯液温度和pH对化学镀钯工艺沉积速率、表面形貌及镀金后表面腐蚀情况的影响,筛选出最佳工艺条件。

1 实验部分

1.1 工艺流程

1.1.1 实验材料

试样采用5 cm × 5 cm的铜基线路板测试片。

1.1.2 工艺流程

除油(5 min, HDQ-201 型酸性除油剂 100 mL/L)→去离子水洗→微蚀(90 s, 过硫酸钠 100 g/L, 浓硫酸 20 mL/L)→去离子水洗→酸洗(1 min, 浓硫酸 20 mL/L)→去离子水洗→预浸(1 min, 浓硫酸 20 mL/L)→活化(3 min, HDQ-205P 硫酸钯型触媒活化剂 80 mL/L)→去离子水洗→后浸(1 min, 浓硫酸 20 mL/L)→化学镀镍→去离子水洗→化学镀钯→去离子水洗→化学镀金→去离子水洗→吹干。

其中,预处理和化学镀所用HDQ系列试剂均由吉安宏达秋科技有限公司提供。

化学镀镍液配方:HDQ-209M 化学镍镀液 120 mL/L、HDQ-209A 化学镍镀液 45 mL/L、HDQ-209D 化学镍镀液 3 mL/L。化学镀镍工艺:镀液 pH=4.7, 化学镀温度 84 ℃, 化学镀时间 25 min。

化学镀钯液配方:硫酸四氨钯($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$) 0.005 mol/L、还原剂次磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 0.01

mol/L、络合剂有机胺 A 0.1 mol/L、甘氨酸 0.08 mol/L、稳定剂 B 0.3 mol/L、稳定剂 C 1 ppm。化学镀钯工艺:镀液 pH=6.0、6.6、7.2、7.8, 化学镀温度 45 ℃~60 ℃, 化学镀时间 15 min。

化学镀金液配方:HDQ-71 化学镀金液 100 mL/L、 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 1.5 g/L。化学镀金工艺:镀液 pH=4.8, 化学镀温度 84 ℃, 化学镀时间 20 min。

1.2 性能测试

1.2.1 沉积速率

采用牛津 X-Strata920 膜厚测试仪测量线路板正反面各 2 个位置的镀层厚度,取平均值除以电镀时间,即得平均镀速。

1.2.2 微观形貌

采用日立 SU1510 扫描电子显微镜(SEM)观察施镀后及剥金后镀钯层表面微观形貌。采用扫描电镜附带的能谱仪(EDS)分析镀层的元素组成。

1.2.3 邦定测试

采用 ASM-EG60 全自动焊线机测试镍钯金镀层的邦定性能,键合温度 170 ℃,金线直径 0.6 mil (相当于 0.015 mm),采用 DAGE4000 推拉力测试仪对完成键合的线路板进行拉力测试,拉线速率 20 mil/s,拉线行程 40 mil (相当于 1.016 mm)。合格要求:断裂时拉力 ≥ 1.5 g,断裂模式(见图1)为 A-1 金线颈部断裂、A-2 金线断裂和 A-3 焊点肩部断裂。

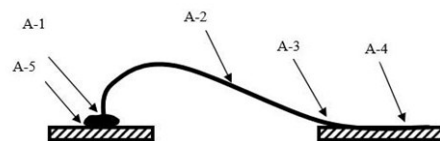


图1 邦定测试断裂模式

Fig.1 Gold wire bond tensile test fracture mode

2 结果与讨论

2.1 温度的影响

图2是pH为7.2时化学镀钯沉积速率与温度关系的曲线。可以看出,温度对沉积速率影响较明显,沉积速率与温度呈正比。在45 ℃~60 ℃的区间内,沉积速度与温度遵循以下方程:

$$v = -0.03327 + 8.64 \times 10^{-4} \theta \quad (1)$$

其中: v 为沉积速率, $\mu\text{m}/\text{min}$; θ 为温度, $^{\circ}\text{C}$ 。温度升高,沉积速率增加,这是由于外界温度的升高提供了氧化还原反应更多的能量^[6],提高了离子的运动速率和还原剂的活性^[7],使钯沉积速率提高。生产实际中一般要求镀速控制在 $0.01 \mu\text{m}/\text{min}$ 。镀速过慢,镀层晶粒排列疏松,镀金过程中无法起到良好的保护作用;镀速过快,镀液中容易析出金属钯微粒,降低镀液的稳定性^[8]。

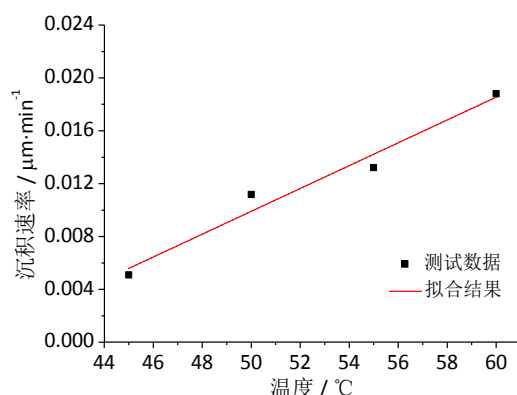


图2 温度对化学镀钯沉积速率影响

Fig.2 Effect of temperature on the deposition rate of coatings

图3是pH为7.2时不同温度下得到的钯层表面微观形貌。可以看出,温度在 45°C 时,镀层的晶界较其它温度更宽,镀层的结晶也不均匀,这是由于施镀温度过低,系统提供反应的能量少,反应过程

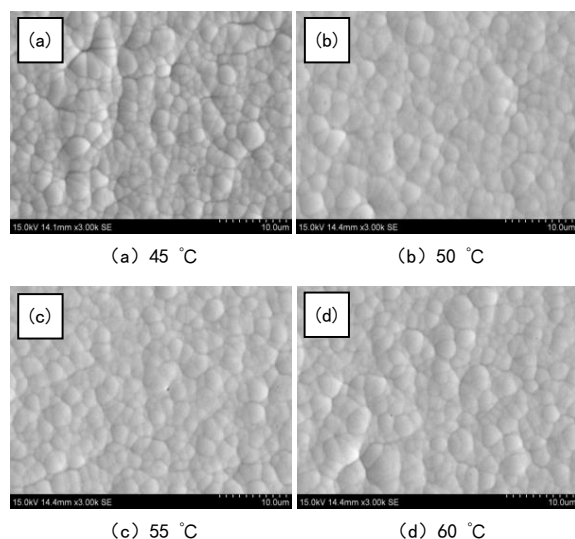


图3 不同温度下镀层表面的微观形貌(钯厚 $0.1 \mu\text{m}$)

Fig.3 SEM of coatings at different temperatures(Pd thickness of $0.1 \mu\text{m}$)

中化学键断裂更困难,沉积速率低,造成镀层不连续^[9]。随着温度升高,反应得到的能量更多,镀液中分子的运动速度加快,碰撞几率增加,提高了整个基体表面的活性,表面形核更均匀,晶粒生长的速度加快^[10],晶胞之间排列的更加紧密,晶界相对低温时变窄。当温度升高到 50°C 以上时,镀层结晶无明显变化,但表面可见少量微孔,可能是表面附着了过多的气泡造成的,其原因尚待进一步研究。

不同温度施镀 $0.1 \mu\text{m}$ 厚的钯层,然后镀上 $0.1 \mu\text{m}$ 的金层,用剥金液褪金后的表面微观形貌如图4所示。从图中可见, 45°C 时表面可见明显的点状腐蚀,这是由于温度较低进行镀钯,反应物原子碰撞较少^[11],沉积速率慢,得到的钯层不够致密,局部区域保护作用差,导致镀金时镍层发生了过腐蚀。而在 50°C 以上时,表面平整完好,未见腐蚀,表明镀钯层起到了良好的保护作用,有效地避免了镀金过程中的镍腐蚀。从工艺方面考虑到温度越高,化学镀过程气泡产生速度越快,可能附着在镀层表面造成孔隙增多,且镀液稳定性降低。因此,化学镀钯温度选择 50°C 较合适,既保证了镀层性能和镀液稳定性,同时也降低了能耗。

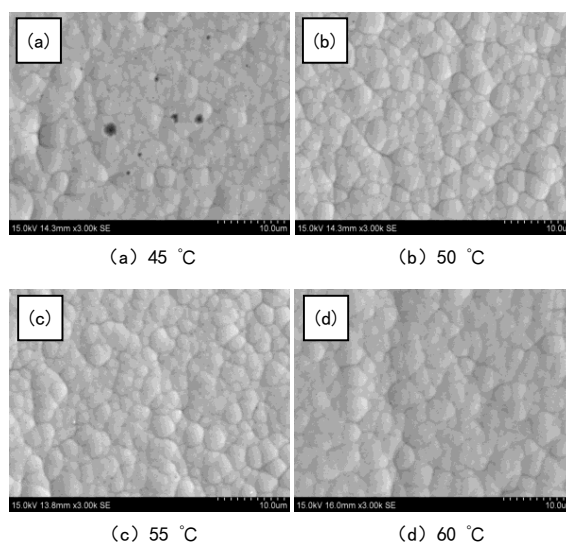
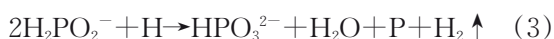
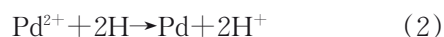


图4 不同温度下褪金后表面的微观形貌(钯厚 $0.1 \mu\text{m}$, 金厚 $0.1 \mu\text{m}$)

Fig.4 SEM of coatings at different temperatures after fade gold(Pd thickness of $0.1 \mu\text{m}$, Au thickness of $0.1 \mu\text{m}$)

2.2 pH 的影响

图 5 为 50 ℃ 时化学镀钯沉积速率与 pH 值关系的曲线。从图中可见, pH 值在 6~8 的范围内, 随 pH 值增大, 沉积速率略微提高, 从 0.009 $\mu\text{m}/\text{min}$ 提升到了 0.01 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。根据原子态氢理论的化学镀钯反应方程式:



可知, 当镀液的 pH 值升高时, 镀液中的 OH^- 数量增多, 与次磷酸根氧化和钯离子还原产生的 H^+ 发生中和反应, 减少 H^+ 的数量, 促进次磷酸根的氧化和钯离子的还原反应正向进行, 产生初生态原子氢的速度加快, 钯沉积速率提高。

图 6 为 50 ℃ 时不同 pH 值下得到的钯层表面微观形貌图。从图中可见, 镀层表面大部分区域结晶细致, 无缺陷, 仅局部可见少量微孔(图中箭头所示)。

不同温度施镀 0.1 μm 厚的钯层, 然后镀上 0.1 μm 的金层, 用剥金液褪金后的表面微观形貌如图 7

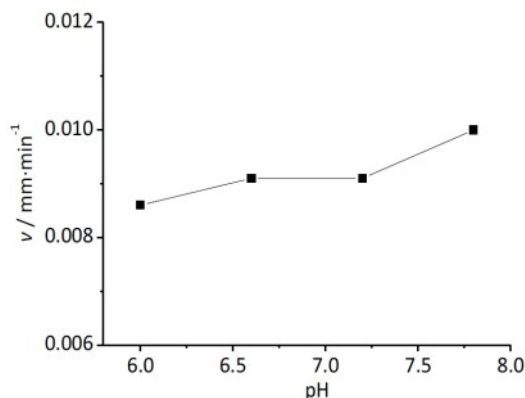


图 5 pH 对化学镀钯沉积速率的影响

Fig.5 Effect of pH on the deposition rate of coatings

所示。从图可见, pH 值在 6~8 获得镀钯层, 褪金后镍层均有不同程度的腐蚀, 其中 pH 值为 6.6 时腐蚀点数量较多, 区域 1 中可见多个腐蚀点聚集在单个晶胞周围的情况, 这将导致钯层致密性变差。而其它的 pH 值下样品腐蚀点零星分散, 面积较小, 其中 pH 为 7.2 时腐蚀点数量最少且腐蚀面积小, 对镀层性能的影响小, 考虑到一般的印制线路板防焊漆膜

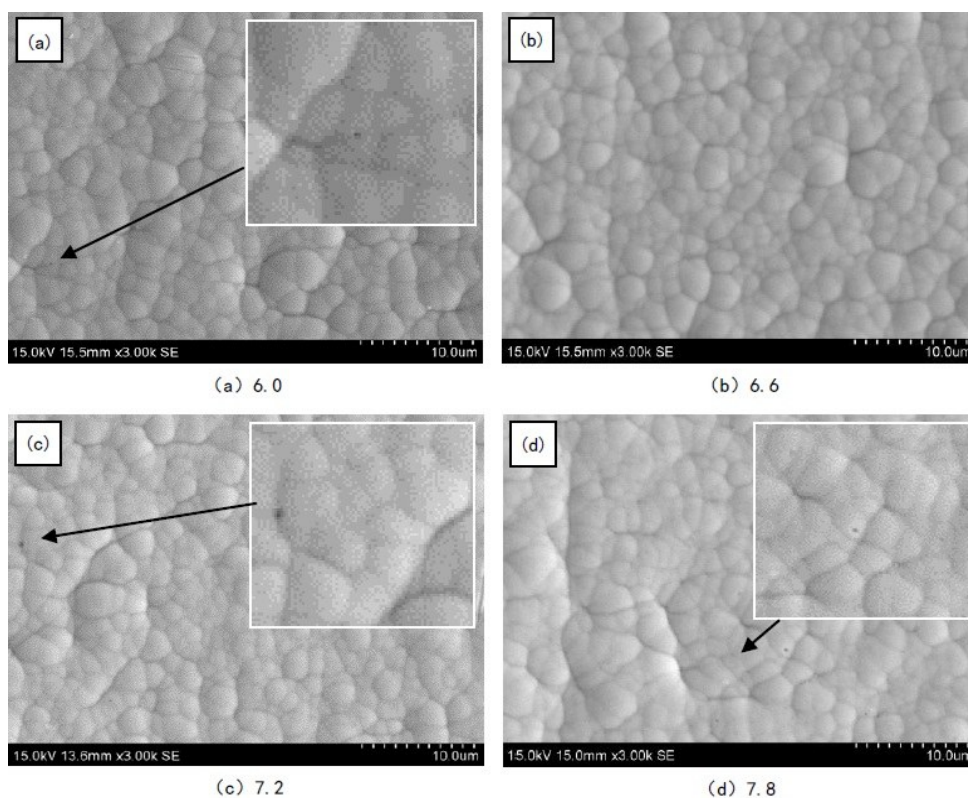


图 6 不同 pH 值下镀层表面的微观形貌(钯厚 0.1 μm)

Fig.6 SEM of coatings prepared by different pH (Pd thickness of 0.1 μm)

不耐强碱,选择镀液pH选择7.2较合适。

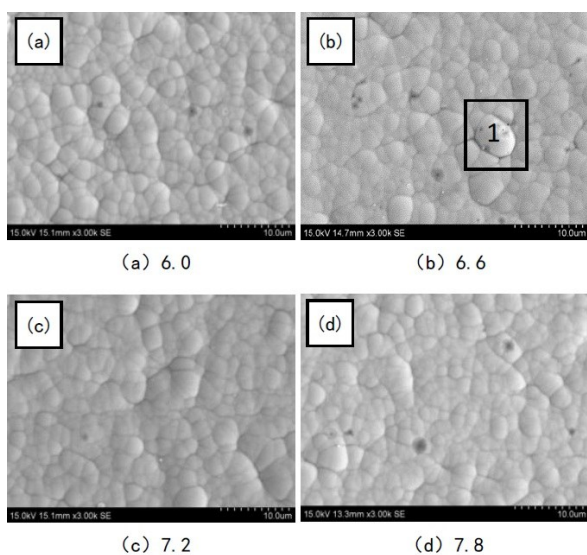


图7 不同pH值褪金后表面的微观形貌(钯厚 $0.1\mu\text{m}$, 金厚 $0.1\mu\text{m}$)

Fig.7 SEM of coatings prepared by different pH after fade gold (Pd thickness of $0.1\mu\text{m}$, Au thickness of $0.1\mu\text{m}$)

2.3 最佳工艺条件下镀层性能

图8为温度 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、pH为7.2时钯层表面形貌,表1为对应区域的EDS能谱分析结果。从图可见,镀层表面结晶较均匀,细致。能谱分析显示,其钯元素占71.13%,磷元素占4.10%,由于钯层很薄,EDS还检测到了24.77%的镍。

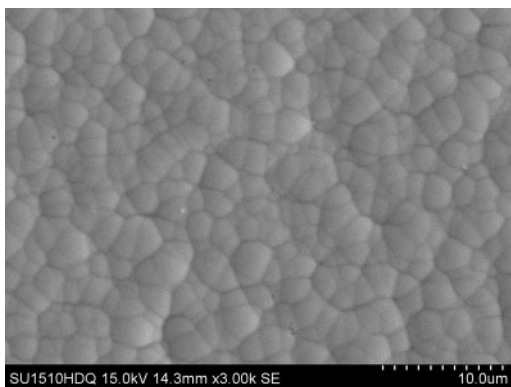


图8 最佳工艺条件下镀层的微观形貌

Fig.8 SEM of the coating prepared by the optimal process conditions

图9为镍钯金镀层(钯厚 $0.1\mu\text{m}$,金厚 $0.1\mu\text{m}$)的邦定性能测试结果。测试结果显示,所有测试点的断裂拉力均 $\geq 1.5\text{ g}$,平均断裂拉力为 2.0 g ,断裂模

表1 对应区域能谱分析结果

Table 1 EDS result of corresponding area

元素	质量百分比/wt. %	原子百分比/at. %
P	4.10	10.83
Ni	24.77	34.50
Pd	71.13	54.67
总计	100.00	100.00

式均为模式A-3焊点肩部断裂,符合测试合格要求,表明镍钯金镀层具有良好的金线邦定性能。

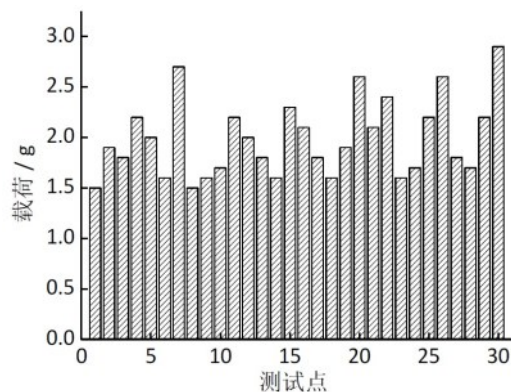


图9 邦定测试结果

Fig.9 Result of wire bonding test

3 结论

(1)在 $40\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内施镀,化学镀钯的镀速呈近线性升高,钯层表面平整、致密无明显缺陷,温度在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时能够有效避免镀金过程中的过腐蚀,镀液施镀最佳温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(2)镀液pH在6.0~7.8范围内,化学镀钯镀速随着pH值增大略有上升。钯层表面完好平整,pH值为7.2时获得的镀钯层在镀金过程镍腐蚀最少。

(3)最佳工艺条件下得到的钯层性能优良,能够有效减少镀金时产生的镍层腐蚀且具有良好的金线邦定能力,适用于线路板镍钯金工艺。

参考文献

- [1] 田民波. 高密度封装进展之四——印制线路板制造技术的发展趋势[J]. 印制电路信息, 2004(1): 4-11.
Tian M B. Printed wiring board manufacturing technology trends [J]. Printed Circuit Information, 2004 (1): 4-11 (in Chinese).
- [2] Goyal D, Lane T, Kinzie P, et al. Failure mechanism of

- brittle solder joint fracture in the presence of electroless nickel immersion gold (ENIG) interface [C]. *Electronic Components & Technology IEEE*, 2002, 732-739.
- [3] 杨维生. 化学镀镍金在印制电路板制造中的应用[J]. *化工新型材料*, 2002, 30(2): 24-26.
- Yang W S. Application of electroless nickel and immersion gold in the manufacturing of the printed circuit board [J]. *New Chemical Materials*, 2002, 30(2): 24-26 (in Chinese).
- [4] 刘海萍, 毕四富, 王春雨, 等. 温度对化学镀镍磷合金基体上置换镀金过程的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2017, 46(7): 2012-2016.
- Liu H P, Bi S F, Wang C Y, et al. Effect of temperature on the immersion gold process based on electroless Ni-P alloy substrate [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2017, 46(7): 2012-2016 (in Chinese).
- [5] 陈润伟, 黄辉祥, 刘彬云. 化学镀镍钯制程的优势及在国内的发展应用状况[J]. *印制电路信息*, 2018, 26: 354-360.
- Chen R W, Huang H X, Liu B Y. The advantages & development application status in domestic of ENEPIG/ENIPIG process [J]. *Printed Circuit Information*, 2018, 26: 354-360 (in Chinese).
- [6] 王喜然, 郭东海, 张齐飞, 等. 工艺条件对碳钢表面化学镀 Ni-P 质量的影响[J]. *表面技术*, 2009, 38(5): 74-76.
- Wang X R, Guo D H, Zhang Q F, et al. Effect of process conditions of electroless Ni-P plating on coating quality of carbon steel [J]. *Surface Technology*, 2009, 38(5): 74-76 (in Chinese).
- [7] 金永中, 杨奎, 曾宪光, 等. 温度对化学镀 Ni-P 合金层形貌、硬度及耐蚀性的影响[J]. *表面技术*, 2015, 44(4): 23-26+31.
- Jin Y Z, Yang K, Zeng X G, et al. Influence of plating temperature on the morphology, hardness and corrosion resistance of electroless Ni-P alloy plating [J]. *Surface Technology*, 2015, 44(4): 23-26+31 (in Chinese).
- [8] 赖福东, 陈世荣, 曹权根, 等. 印制线路板化学镀镍钯磷合金[J]. *电镀与涂饰*, 2015, 34(20): 1150-1154+1151.
- Lai F D, Chen S R, Cao Q G, et al. Electroless nickel-palladium-phosphorus alloy plating for printed circuit board [J]. *Electroplating & Finishing*, 2015, 34(20): 1150-1154+1151 (in Chinese).
- [9] 朱冬生, 胡韩莹, 王长宏, 等. 化学镀镍金及其温度的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2008, 27(6): 25-28.
- Zhu D S, Hu H Y, Wang C H, et al. Electroless nickel/immersion gold and the effect of temperature on it [J]. *Electroplating & Finishing*, 2008, 27(6): 25-28 (in Chinese).
- [10] 李伟, 王钰蓉, 王文昌, 等. 化学镀钯工艺及镀层性能研究[J]. *电镀与精饰*, 2015, 37(12): 9-14.
- Li W, Wang Y R, Wang W C, et al. Palladium plating electroless and performance [J]. *Plating & Finishing*, 2015, 37(12): 9-14 (in Chinese).
- [11] 王喜然, 张英伟, 胡新刚, 等. 施镀温度对化学镀 Fe-Zn 合金性能的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2011, 30(5): 17-20.
- Wang X R, Zhang Y W, Hu X G, et al. Influence of plating temperature on properties of electroless Fe-Zn alloy [J]. *Electroplating & Finishing*, 2011, 30(5): 17-20 (in Chinese).