

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.04.003

IGBT 铜焊盘化学镀 Ni-Fe-P 的制备及耐蚀性研究

彭娟¹, 杜学铭¹, 刘生发¹, 刘俐^{1,2*}

(1. 武汉理工大学 材料学院, 湖北 武汉 430070;

2. 华中科技大学 材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 针对 IGBT 模块中铜焊盘的腐蚀问题, 采用化学镀方法在铜基板表面制备了 Ni-Fe-P 镀层。设计正交试验研究了镀液温度、pH、Fe²⁺/Ni²⁺ 摩尔比对镀层成分的影响, 并通过电化学腐蚀实验分析镀层的耐腐蚀性能。结果表明, 对于镀层中的 Fe、P 含量, 影响因素的主次顺序均为: pH 值、温度、Fe²⁺/Ni²⁺ 摩尔比。不同成分的 Ni-Fe-P 镀层均能有效地保护铜基板不被腐蚀, 且镀层中 Fe 含量越高, 镀层的耐腐蚀性能越好。

关键词: 化学镀; Ni-Fe-P 镀层; 正交试验; 耐腐蚀性能; 工艺参数优化

中图分类号: TQ174.4 **文献标识码:** A

Preparation and Corrosion Resistance of Electroless Ni-Fe-P Coating on IGBT Copper Pads

PENG Juan¹, DU Xuemin¹, LIU Shengfa¹, LIU Li^{1,2*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Aiming at the corrosion problem of the copper pads in the IGBT module, Ni-Fe-P coating was prepared on copper substrates by electroless plating. The influences of bath temperature, pH, and Fe²⁺/Ni²⁺ molar ratio on the composition of the coating were studied by orthogonal experiments, and the corrosion resistance of the coating was analyzed through electrochemical corrosion experiments. The results showed that the sequence of influencing factors for the content of Fe and P in the coating was pH value, plating temperature and Fe²⁺/Ni²⁺ molar ratio. The Ni-Fe-P coatings of different compositions could effectively protect the copper substrate from corrosion, and the coatings showed better corrosion resistance with the Fe content increasing.

Keywords: electroless plating; Ni-Fe-P coating; orthogonal experiments; corrosion resistance; optimal parameters

随着新能源汽车的快速发展, 作为其动力系统的核心部件, 功率半导体器件 IGBT 的封装可靠性得到了广泛关注。金属 Cu 由于其良好的导电性和可焊性被用作 IGBT 模块中的基板材料, 然而铜的腐蚀问题会给 IGBT 的封装可靠性造成严重影响^[1-2]。为了解决这一问题, 通常在铜焊盘表面制备

一层合金镀层, 以改善铜的耐腐蚀性能。传统的 Ni-P 镀层通常被用来修饰铜基板, 但 Ni-P 在高温下(350 °C)易晶化, 不能满足功率模块高温服役的需求^[3-4]。研究表明, 在 Ni-P 中引入 Fe 可以改善镀层的热力学性能, 且 Ni-Fe-P 镀层还具有较好的可焊性^[5-6], 但由于 Fe²⁺ 易氧化, 且 Ni 的催化活性比 Fe 高,

收稿日期: 2020-01-21

修回日期: 2020-03-18

作者简介: 彭娟(1995—), 女, 硕士, email: 1125821576@qq.com

*通信作者: 刘俐, email: l.liu@whut.edu.cn

基金项目: 湖北省自然科学基金(2018CFB212), 华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室开放资金(P2018-018)

使得Fe-Ni共沉积变得困难。此外,Ni-Fe-P化学镀层的耐腐蚀性与腐蚀机理也少有研究,这些都制约了Ni-Fe-P镀层在汽车行业功率模块中的应用。

本研究通过化学镀在铜板上制备出不同成分的Ni-Fe-P镀层,设计了三因素三水平正交试验,研究镀液温度、pH及 $\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 摩尔比对镀层形貌和成分的影响。通过电化学腐蚀试验研究Ni-Fe-P镀层的耐蚀性能,并通过极差分析,对化学镀工艺参数进行优化。

1 实验

1.1 实验流程

1.1.1 基板预处理

实验基体材料为99.9%紫铜板,尺寸为10 mm×10 mm×1 mm。铜板表面化学镀Ni-Fe-P预处理步骤如下:机械抛光→去离子水清洗→丙酮除油→去离子水清洗→2%盐酸除氧化物→去离子水清洗→敏化(敏化液:10 g/L SnCl_2 、40 ml/L HCl溶液,处理2 min)→活化(活化液:10 g/L SnCl_2 、40 ml/L HCl溶液,处理1 min)→施镀。

1.1.2 镀液成分

Ni-Fe-P化学镀液由硫酸镍、硫酸亚铁铵、次亚磷酸钠以及络合剂柠檬酸三钠和添加剂乙二胺四乙酸二钠组成。具体成分如下:硫酸镍1~10 g/L(根据 $\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 摩尔比确定, Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 总和为0.08 mol/L)、硫酸亚铁铵5~20 g/L(同硫酸镍)、次亚磷酸钠16 g/L、络合剂45 g/L、添加剂4 g/L。镀液pH值由氨水调节,镀液表面覆盖一层二甲苯。

1.2 化学镀工艺参数

以Ni-Fe-P镀层中Fe、P含量为指标,选取镀液温度、pH值、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 摩尔比作为因素,各因素水平如表1所示,共进行9组实验。化学镀时间均为90 min。

表1 化学镀Ni-Fe-P正交试验因素-水平表

Tab.1 Different parameters of the orthogonal experiments

水平	因素		
	A (温度/℃)	B (pH)	C ($\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 摩尔比)
1	45	7	1
2	60	9	3
3	75	11	5

1.3 分析与表征

采用场发射扫描电子显微镜观察Ni-Fe-P镀层微观形貌,镀层成分采用附带的能谱仪进行分析。

采用CS2350电化学工作站测试样品交流阻抗谱和极化曲线。交流阻抗谱测试频率 $10^5\sim 10^2$ Hz,测量信号为幅值10 mV的正弦交流波。极化曲线的测试范围为-0.2~0.2 V,扫描速率为5 mV/s。在室温下将试样放入3.5 wt.%的氯化钠溶液,待电位稳定后开始测试。测试过程采用三电极体系,工作电极裸露面积为10 mm×10 mm的裸铜板和Ni-Fe-P/Cu样品,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果分析

2.1.1 化学镀层形貌和成分分析

正交试验制得Ni-Fe-P化学镀层的形貌和成分分别如图1和表2所示。由图1可以看出,镀层表面均未出现明显的孔洞和裂纹,这为镀层的应用提供了基础保障。镀层的形貌大致可以分为三类:椭圆胞状表面(样品a、b、e、h),密集多面体表面(样品c、f、i)和分散小颗粒表面(样品d、g)。从表2可以看出,Ni-Fe-P化学镀层中Fe含量范围介于6.5 wt.%到66.6 wt.%之间,P含量介于2.6 wt.%和15.6 wt.%之间。Ni-Fe-P化学镀液中由于添加了乙二胺四乙酸二钠络合剂,有效地将 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 之间的电位差从0.21 V降低至0.156 V,使得铁镍共沉积更易实现^[7]。二甲苯隔绝了 Fe^{2+} 与空气的接触,使得高铁含量的Ni-Fe-P镀层更易获得。

研究表明,Ni-Fe-P镀层随着Fe含量的变化呈现出三种结构,分别为非晶结构(Fe含量小于7 at.%)、混晶结构(Fe含量介于10 at.%左右)和晶体结构(Fe含量高于12 at.%)^[8]。非晶镀层呈现无定形结构,混晶镀层则包含少量的 FeNi_3 相,晶体镀层则主要由 FeNi_3 相和Ni相构成。镀层结构不同,镀层表现出不同的形貌,且随着镀层中Fe含量的增加,镀层表面变得更加致密。

2.1.2 化学镀参数对镀层成分的影响规律

采用极差分析法处理表2数据,得出各因素、水平对镀层Fe、P含量的影响趋势如图2所示。由图2(a)可以看出,随着温度升高,镀层中Fe含量先降低后升高,P含量则完全相反。在45~60℃之间,温度

提高对 P 的沉积促进作用甚于 Fe。

表 2 正交试验化学镀 Ni-Fe-P 镀层成分

Tab.2 Composition of the electroless Ni-Fe-P coatings by orthogonal experiments

实验 编号	A (温度/°C)	B (pH)	C (Fe ²⁺ /Ni ²⁺ 摩尔比)	Fe 含量/ (wt.%)	P 含量/ (wt.%)
a	45	7	1	8.6	13.6
b	45	9	3	10.5	9.4
c	45	11	5	66.6	2.6
d	60	7	3	8.0	14.3
e	60	9	5	8.5	12.4
f	60	11	1	24	5.3
g	75	7	5	6.5	15.6
h	75	9	1	11.3	8.3
i	75	11	3	50.8	3.8

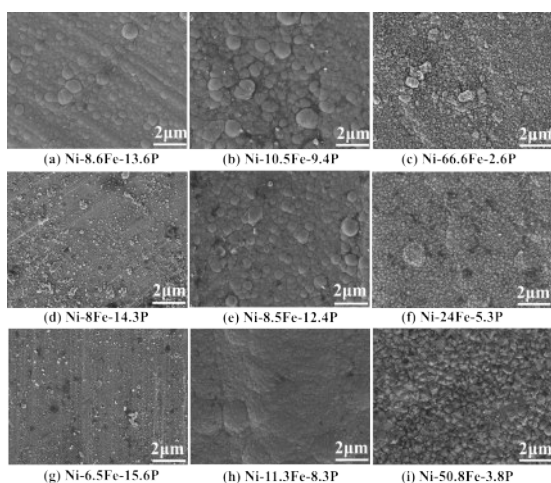


图 1 正交试验化学镀 Ni-Fe-P 镀层形貌

Fig.1 Surface morphology of the electroless Ni-Fe-P coatings by orthogonal experiments

图 2(b) 显示镀液 pH 从 7 升至 9 时, 镀层中 Fe 含量小幅上升, 继续升至 11 时, Fe 含量急剧上升。而 P 含量随着 pH 的升高几乎呈线性下降趋势。化学镀过程实际上是金属与磷的共沉积过程, 在次亚磷酸钠作为还原剂的沉积过程中, P 来源于还原剂的歧化反应^[8]。共沉积反应过程如下:



其中“ A^{n-} ”表示自由的络合剂。从上式中可以看出, pH 的增加会促进 Ni、Fe 的沉积, 但使得 H_2PO_2^- 的分解变得困难, 导致 P 含量下降。

图 2(c) 显示随着镀液中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 摩尔比的升高, 镀层中 Fe、P 含量均上升, Fe 含量上升幅度更大。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 摩尔比的变化实际上是镀液中的硫酸镍和硫酸亚铁含量的变化。当 $\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 摩尔比增加时, 镀液中铁离子增多, 有利于 Fe 的沉积。当 $\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 摩尔比继续增加时, 额外添加的铁离子将使得镀液中电极电势比铁低的镍离子首先沉积, 不利于 Fe-Ni 的共沉积。因此, 镀层中 Fe 含量的增加速率变得缓慢。

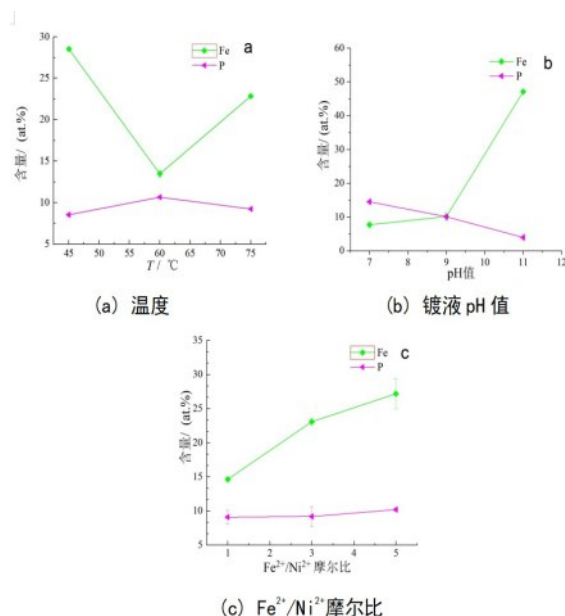


图 2 化学镀工艺参数对镀层成分的影响

Fig.2 Influence of different electroless parameters on composition of Ni-Fe-P coatings

2.2 Ni-Fe-P 化学镀层的耐腐蚀性能

图 3 为铜板和不同 Ni-Fe-P 镀层的极化曲线, 对极化曲线进行拟合, 所得腐蚀电位和腐蚀电流如表 3 所示。从图 3 中可以看出, Ni-Fe-P 镀层的腐蚀电位相对于铜板均向正移, 说明 Ni-Fe-P 镀层相对于铜基板是阴极镀层。随着镀层中 Fe 含量的增加, 镀层表现出更正的腐蚀电位, 表明镀层耐蚀性能更好。镀层中 Fe 含量为 66.6 wt.% 时, 镀层腐蚀电流密度最小为 $0.075 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 可以有效地保护铜基板不受腐蚀。

测试铜板和不同 Ni-Fe-P 镀层的交流阻抗谱, 结果如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出, 所有容抗弧曲线在 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$ 频率范围内均为单半圆, 表明在恒定时间内试样的腐蚀过程基本相同, 均只受电荷

转移控制。不同成分的Ni-Fe-P镀层的容抗弧半径均大于铜,且镀层中Fe含量越高,容抗弧的半径也越大,表明镀层的耐腐蚀性能越来越好。

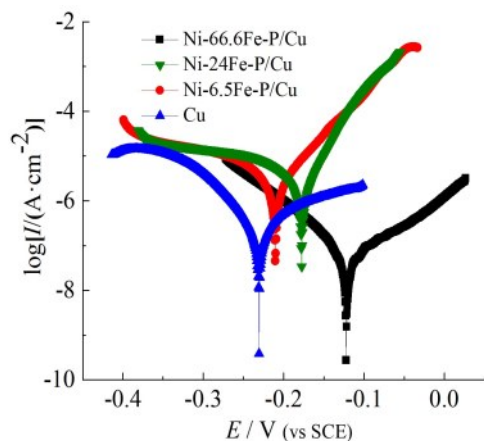


图3 铜板和不同Ni-Fe-P镀层的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of copper plate and different Ni-Fe-P coatings

表3 极化曲线拟合结果

Tab.3 Fitting results of polarization curves

材料	b_a / mV	b_c / mV	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$I_{\text{corr}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Cu	6811.4	169.17	-0.23	1.17
Ni-6.5Fe-P/Cu	59.17	174.97	-0.21	3.60
Ni-24Fe-P/Cu	43.96	219.58	-0.18	3.52
Ni-66.6Fe-P/Cu	109.25	71.03	-0.12	0.075

图4(b)、图4(c)分别为阻抗模值和相位角随频率的变化图。图4(b)可以看出,铜板和Ni-Fe-P镀层在低频区阻抗模值表现出较大的不同。图4(c)中铜板和Ni-Fe-P镀层的频率-相位角曲线均表现出一个弛豫过程,即各对应一个时间常数。Ni-Fe-P镀层在10 Hz附近表现出一个时间常数,铜板则在 $10^2 \sim 10^3$ Hz之间表现出一个时间常数。时间常数与电解质溶液/固体界面的电化学双电层电容有关,说明镀层和铜板在电化学腐蚀过程中表面反应相同。对于Ni-Fe-P镀层,由于只有一个弛豫过程,说明只有一个双电层电容存在于电解液-镀层界面,即在腐蚀过程中,电解液没有渗透镀层达到铜基板表面。由于镀层的良好阻隔性能,抑制了电解液向铜基板的扩散,因此Ni-Fe-P镀层的时间常数移至比铜基板更低的频率上。

根据交流阻抗谱确定等效电路图如图4(d)所示。其中, R_s 为溶液电阻, C_{dl} 为溶液/镀层

(或铜板)界面发生腐蚀区域的双电层电容, R_{ct} 为电荷转移电阻。等效电路参数拟合结果如表4所示。可以看出,镀层的 R_{ct} 值均高于铜基板,且 R_{ct} 值随着镀层中Fe含量的增加而增加,进一步表明镀层表现出较好的耐腐蚀性能。

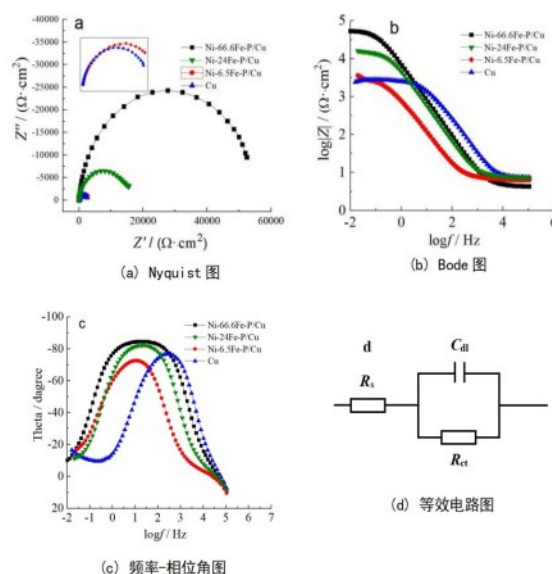


图4 铜板和不同Ni-Fe-P镀层的电化学阻抗谱及等效电路

Fig.4 EIS and equivalent circuit model of copper plate and different Ni-Fe-P coatings

表4 等效电路拟合参数

Tab.4 Fitting results of equivalent circuit model

材料	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct} / (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl} / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$
Cu	7.75	2.25	5.82
Ni-6.5Fe-P/Cu	6.99	2.35	1.35
Ni-24Fe-P/Cu	8.05	14.10	0.26
Ni-66.6Fe-P/Cu	4.75	49.86	0.19

2.3 化学镀工艺参数优化

根据实验可以看出,Ni-Fe-P镀层随着镀层中Fe含量的增加表现出更优的耐腐蚀性能,因此对化学镀工艺参数进行优化,有助于制备性能更好的Ni-Fe-P镀层。图5为各工艺参数对镀层Fe含量影响的极差。可以看出,pH值对镀层中Fe含量的影响程度最大, $\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 摩尔比的影响最小。综合对比,化学镀Ni-Fe-P镀层的最优工艺方案是:镀液pH值11、温度45℃、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 摩尔比为5。

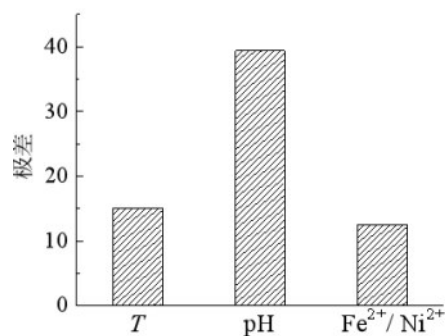


图 5 不同工艺参数对镀层 Fe 含量影响的极差

Fig.5 Range analysis of different parameters on iron content

3 结论

(1)通过正交试验在铜基板上制备了不同成分的 Ni-Fe-P 化学镀层,相对于铜基板均为阴极镀层。随着镀层中 Fe 含量的增加,镀层的耐腐蚀性能变好。

(3)镀液 pH 是影响镀层 Fe 含量的主要因素。化学镀 Ni-Fe-P 镀层的最优工艺方案是:镀液 pH 11、温度 45 °C、Fe²⁺/Ni²⁺摩尔比为 5。

参考文献

[1] Salahinejad E, Eslami F R, Tayrbi L. Synergistic galvanic-pitting corrosion of copper electrical pads treated with electroless nicle-phosphorus/immersion gold surface fin-

ish[J]. Engineering Failure Analysis, 2017, (77): 138-145.

- [2] Tseng T H, Wu A T. Corrosion on automobile printed circuit brode[J]. Microelectronics Reliability, 2019, (98): 19-23.
- [3] Maura C, Andrea S, Bernhard E, et al. The corrosion resistance of electroless deposited nano-crystalline Ni-P alloy[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(8): 3364-3370.
- [4] Salahinejad E, Eslami Farsani R, Tayebi, L. Synergistic galvanic-pitting corrosion of copper electrical pads treated with electroless nickel-phosphorus/immersion gold surface finish[J]. Engineering Failure Analysis, 2017 (77): 138-145.
- [5] Liu L, Zhang H, Zheng H, et al. Influence of crystalline structure on diffusion barrier property of electroless Ni-Fe-P coatings in Zn-Al solder interconnects[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, (804): 42-48.
- [6] Zhou H F, Guo J D, Zhu Q S, et al. Application of electroless Fe-Ni film for under-bump metallization on solder joint[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2013, 29(1): 7-12.
- [7] Zhou H F, Guo J D, Shang J K. Electroless deposition of highly solderable Fe-Ni films[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, 160(6): 233-239.
- [8] Wang S L. Studies of electroless plating of Ni-Fe-P alloys and the influences of some deposition parameters on the properties of the deposits[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 186(3): 372-376.