

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.07.004

电化学镀镍层的润湿性能研究

王明明¹, 徐子轩², 王守豪², 郑浩³, 刘振宇², 刘俐^{2*}

(1. 海装驻武汉地区军事代表局, 湖北 武汉 430022; 2. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070; 3. 中国舰船研究设计中心, 湖北 武汉 430064)

摘要: 为了在微电子器件内凸点下金属化层设计中广泛应用镍基镀层, 需要具备良好的润湿性和结合强度。本研究采用电化学表面沉积技术, 在金属铜基板上制备了具有不同表面形貌的镍基镀层, 并建立了电流密度与镀层表面形貌、均匀性之间的关系。通过系统研究不同镍基镀层上锡基焊球的润湿角和焊点抗剪切强度, 发现在电流密度为 2.00 A/dm^2 时制备的镀层表现出最佳表面性能, 焊点抗剪切强度可达 92.6 MPa 。此时, 镀层表面呈现金字塔状的镍颗粒, 润湿角为 75° 。

关键词: 电化学沉积; 表面形貌; 润湿角; 剪切强度; 断面形貌

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Study on wetting properties of electrodeposited nickel coating

Wang Mingming¹, Xu Zixuan², Wang Shouhao², Zheng Hao³, Liu Zhenyu², Liu Li^{2*}(1. Wuhan Representative Bureau of Naval Department of Equipment, Wuhan 430022, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 3. China Ship Development and Design Center, Wuhan 430064, China)

Abstract: Nickel-based coatings are extensively employed in the design of metallized layers for microelectronic devices, which require excellent wettability and bonding strength. In this study, nickel coatings with different surface morphologies were prepared on copper substrates using electroplating technology. The relationship between current density and surface morphology and uniformity of nickel-based coatings was established. Furthermore, the wetting angle and shear strength of solder joints on different nickel-based coatings were systematically investigated. The findings indicate that the coating prepared at a current density of 2.00 A/dm^2 exhibits superior surface performance, with a maximum shear strength of 92.6 MPa and pyramid-shaped nickel particles on the coating surface. Additionally, the wetting angle of this coating is 75° .

Keywords: electrodeposition; surface morphology; wetting angle; shear strength; fracture morphology

先进电子封装是将电子产品中各个功能单元连接起来的一种技术, 它不仅是连接芯片内外部电路

的桥梁, 同时也是实现芯片功率输入、输出与外界连接的途径^[1]。随着三维封装等新型封装技术的不断

收稿日期: 2022-08-15

修回日期: 2022-09-08

作者简介: 王明明(1980—), 男, 高级工程师, e-mail: 306984241@qq.com

*通信作者: 刘俐, e-mail: l.liu@whut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 62004144, 61904127)

发展,倒装焊技术在芯片封装领域占据重大应用比例^[2]。而在倒装芯片技术中,电子器件内凸点下金属化层的设计成为研究重点。

目前,电子器件内凸点下金属化层多采用电化学镍基镀层作为金属化材料,因为镍元素不仅可以阻挡焊点与基板间各种元素的扩散,还可以起到保护基板和支撑焊料合金的作用^[3]。此外,镍金属层的导电性好,可以与基板和焊点之间形成良好的电接触^[4]。一般来说,为保证焊点的连接强度和稳定性等,凸点下金属层需要较好的润湿性能^[5];而润湿性能受到材料表面形貌等因素的制约,如果润湿性能差,焊点的强度将受到很大影响。因此,提高金属层的润湿性能是非常关键的。

国内外的学者通过使用不同的电沉积参数来制备具有不同润湿性能的镍镀层^[6-13],如使用一步电沉积法制备了具有菜花状的镍镀层,通过调整电镀时间通过调整电镀时间可获得具有 $160.3\pm 1.5^\circ$ 的水接触角。Portela 等^[11]研究了温度和电流密度对沉积效率的影响,发现两极直流可以防止镀层表面裂纹的产生。但是目前镀层微观结构与其润湿性能的关系并未完全阐明。因此,本论文研究了电流密度变化对镀层的生长速度和生长形式的影响,以及对镍镀层表面形貌和粗糙度的影响。随后通过在不同镀层表面采用回流焊制备锡基焊点,研究镀层的润湿性能和焊点剪切强度之间的关系。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

本文所使用的实验原材料包括铜片、镍板、氯化镍($\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸镍($\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、过硼酸(HBO_3)、锡银焊球、助焊剂与无铅焊膏。鉴于铜片在电镀前需保持洁净光滑的表面,因此用 400~10000 目的砂纸打磨后再抛光处理。

1.2 实验流程与方法

实验步骤主要包括电化学表面沉积和回流焊制备焊点两部分。首选按照比例称量药品并配置电解质溶液,电解质溶液成分为 NiCl_2 (300 g/L)、 NiSO_4 含量(50 g/L)、 HBO_3 含量(40 g/L),并加热至 55°C ,将铜片作为阴极,镍板作为阳极,在磁力搅拌的条件下进行电镀。电镀完成后用无水乙醇对镀层进行冲洗,随后干燥镀层并真空保存。无铅焊膏与镍镀层采用回流焊的方法形成焊点,回流前先将镍镀层表

面涂敷一层助焊剂,助焊剂可以去除镀层表面氧化物。将温度上升到 150°C 并保温 30 s,接着再升温到 250°C 保温 100 s,真空保存焊接完成后的样品。

1.3 测试与表征

采用扫描电镜观察镀层表面微观形貌及焊点断口处形貌。使用润湿角测试仪观察植球焊接后焊球的润湿角。使用万能试验机对焊点的抗剪切强度进行测试,试样尺寸分别为 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 和 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 。采用 X 射线衍射仪测试镀层表面和焊点断口的晶体结构。

2 结果与分析

2.1 镀层表面形貌分析

本研究使用不同电流密度制备镍镀层,包括 0.25 A/dm^2 、 0.50 A/dm^2 、 1.00 A/dm^2 、 2.00 A/dm^2 、 3.00 A/dm^2 、 4.00 A/dm^2 ,镀层厚度保持 $10\text{ }\mu\text{m}$ 不变。不同电流密度对镍镀层表面形貌的影响如图 1 所示。从图中可以看出,随着电流密度的增大,镍镀层表面形貌由菜花状转变为金字塔状,同时表面颗粒尺寸不断减小。这说明电流密度的大小对镍镀层表面形貌有着显著影响^[11]。

电流密度在 0.25 A/dm^2 至 0.50 A/dm^2 时,镍镀层表面颗粒呈现菜花状,颗粒尺寸较大;电流密度在 1.00 A/dm^2 至 4.00 A/dm^2 时,镍颗粒呈现出金字塔状,随着电流密度的增加,镍颗粒尺寸不断减小,当电流密度为 4.00 A/dm^2 时,镍颗粒尺寸最小。这是因为电流密度主要通过控制镍金属核的生长速度与成核速度来影响镍镀层的表面形貌^[12]。当电流密度大和阴极过电位大时,镍颗粒的成核速度变大,核生长速度减缓,导致形成许多尺寸较小的晶核。电流密度小时,则镀层表面会生长数量较少但尺寸粗大的晶核,这会增加镀层与其他材料的接触面积,有利于材料间的结合。

为进一步研究不同电流密度下所制备镀层表面的粗糙度,在更高倍数下对镍镀层进行观察,结果如图 2 所示。电流密度在 0.25 A/dm^2 至 0.50 A/dm^2 时,镍颗粒大小和形状呈现明显差异,大颗粒与周围的小颗粒不在一个平面上,表面粗糙度较高;电流密度在 1.00 A/dm^2 时,镍颗粒大小仍然存在明显差异,但形状类似;电流密度在 2.00 A/dm^2 至 4.00 A/dm^2 时,表面镍颗粒的差异变小,颗粒尺寸减小,表面粗糙度逐渐下降。当电流密度为 4.00 A/dm^2 时,镍颗粒分

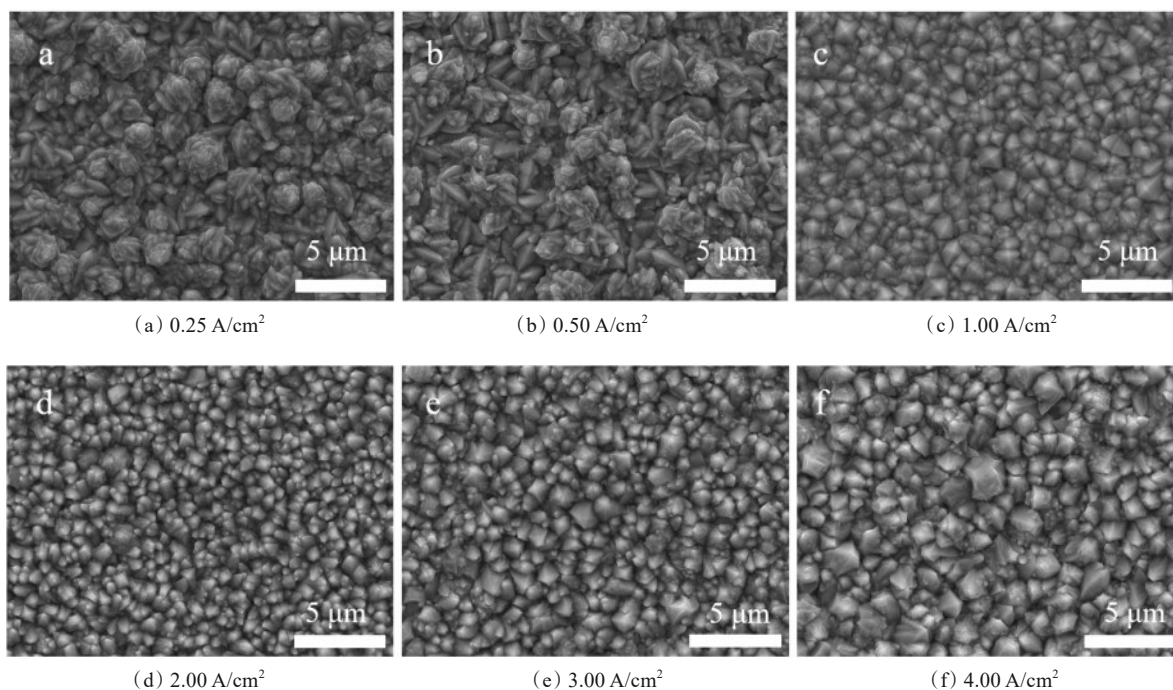


图1 镀层表面SEM形貌

Fig.1 SEM morphology of coating surface

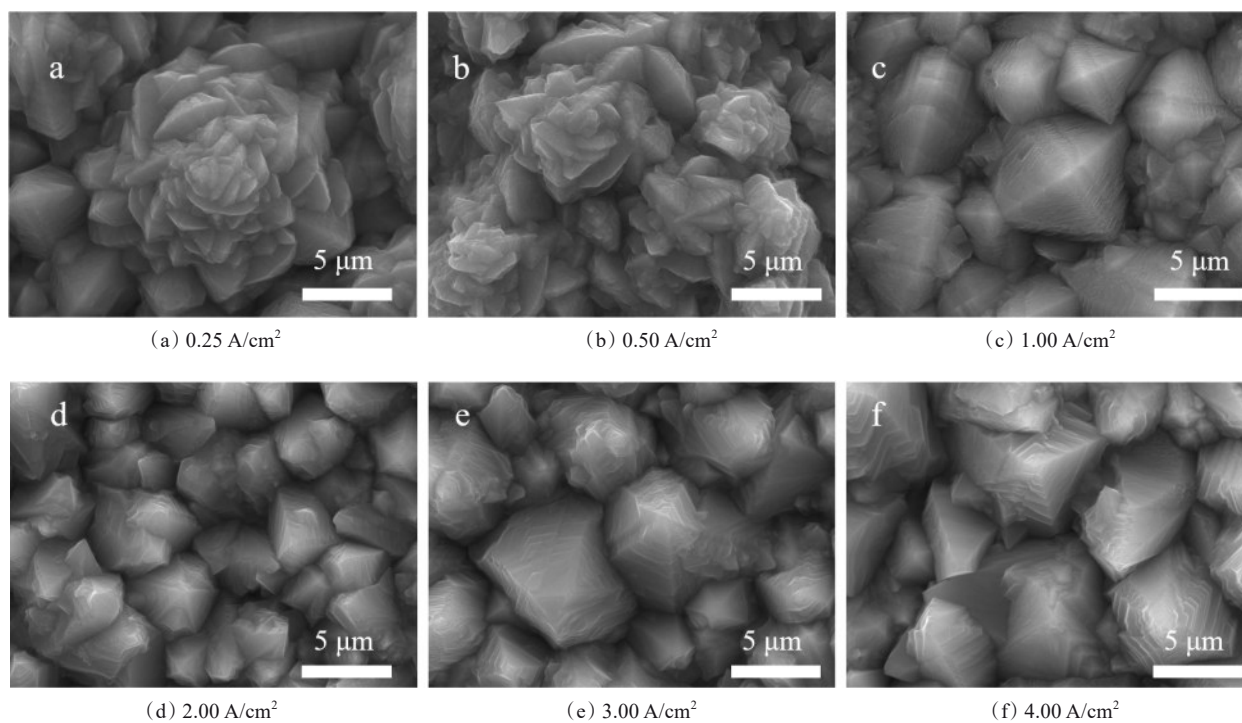


图2 镀层表面SEM形貌

Fig.2 SEM morphology of coating surface

布的均匀性最好,表面粗糙度最低。这是因为金属离子倾向于在基板的凸起区域吸收电子。随着时间推移,镀层会逐渐生长获得粗糙的表面形态。因此,低的电流密度会导致只有少量金属离子沉积在铜基板表面,产生较为粗糙的表面。此外,高电流密度导致金属离子和电子会重新排列它们在基板表面上的分布,这使得放电位置的分布更加均匀,从而有助于提升表面的平滑度^[13]。

图 3 为不同电流密度下所制备镍镀层的 XRD 比较图。由图 3 可见,所有镍镀层均在 $2\theta=44.51^\circ$ 、 51.85° 、 76.07° 三个位置出现衍射峰,对应的晶面分别为(111)、(200)和(220)晶面,这与 Ni 的三强峰接

近,说明镀层为晶态,并且镍镀层的晶面择优取向随电流密度的变化而变化。电流密度在 0.25 A/dm^2 至 0.50 A/dm^2 时,镍镀层的晶面表现为(111)面择优取向。电流密度为 1.00 A/dm^2 时,晶面仍以(111)面择优取向,但峰强显著减小,且(220)晶面衍射峰几乎为零。电流密度在 2.00 A/dm^2 至 4.00 A/dm^2 时,此时镍镀层不再以(111)面择优取向,其峰值与(220)相差不大。这种晶面择优取向的变化对应了镍镀层表面形貌由菜花状转变为金字塔状。而电流密度为 1.00 A/dm^2 时镀层(220)晶面消失可能是其处于两种形貌转变的过度阶段而造成的。

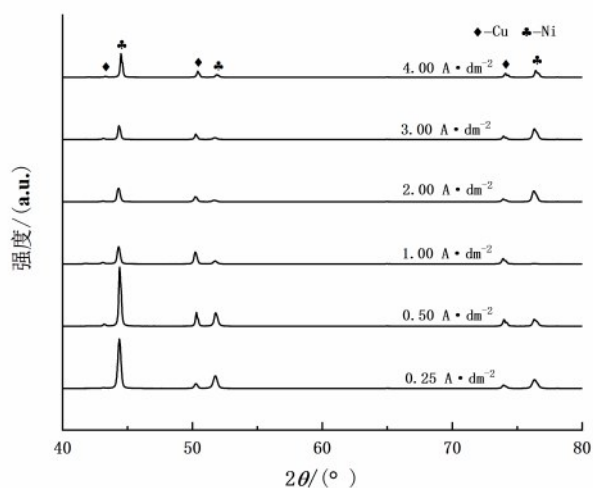


图 3 不同镀层表面 XRD 分析

Fig.3 XRD analysis of different coating surfaces

2.2 镀层润湿性能分析

不同的镀层形貌会影响到镀层表面的润湿性能,因此在不同镀层上对植球焊接完成的试样进行润湿角观察,结果如图 4 所示。焊球的形状变化是由于焊球在融化成液体时在镍镀层表面完成了润湿铺展。润湿角的大小反映了镍镀层润湿能力的强弱,在电子封装领域将 40° 至 55° 的润湿角评为可接受, 55° 至 70° 为不良,大于 70° 为不可接受。从润湿角来看,仅有电流密度为 0.25 A/dm^2 条件下制备的镀层可接受。实验中镀层表面均为纯镍,化学成分相同,因此润湿角变化主要由表面粗糙度的差异造成。由粗糙度计算公式可知:

$$\cos\theta_r = \gamma \cos\theta \quad (1)$$

式中: θ_r 为测量所得润湿角; θ 为理想表面的润湿角; r 为粗糙度比例。因为 θ 为理想表面润湿角,对于所有锡银焊球来说 θ 为固定值,假设 θ 为 0° 。对于润湿角分别为 43° 、 64° 、 70° 、 75° 、 83° 、 87° 的镀层,其表面粗糙度比例 γ 分别为 0.731、0.438、0.342、0.259、0.122、0.052。

若粗糙度越大,则粗糙表面的润湿角越小,润湿性能越好。随着电流密度的增大,镍镀层的润湿角不断变大,润湿性逐渐变差,评级标准由可接受变为不可接受。这是由于镀层的粗糙度减小,焊球与镀层表面的接触面积变小,毛细作用减弱,导致润湿性能变差^[14]。

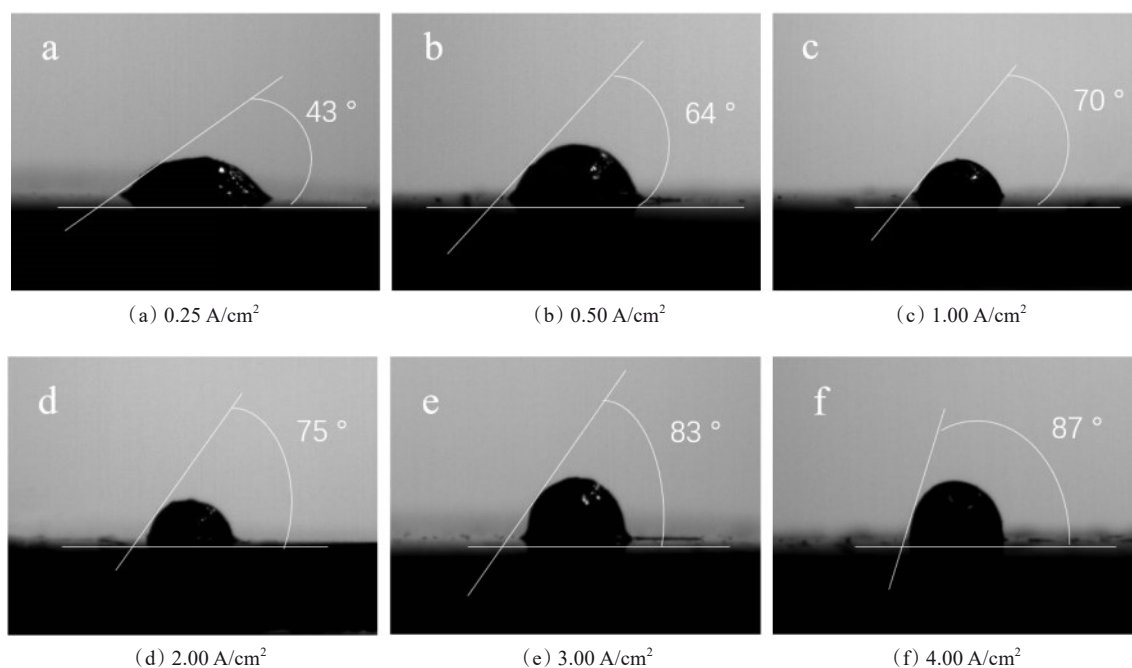


图4 不同镀层润湿角

Fig. 4 Wetting angles of different coatings

为了分析镀层润湿性能和焊点结合强度的关系,进行了剪切实验。由于电流密度为4.00 A/dm²时的镀层润湿角太大,润湿效果不佳,因此重点对其余试样进行测试,结果如图5所示,其中a-e试样分别为电流密度0.25 0.50、1.00、2.00 3.00 A/dm²下所获得的镀层上制备的焊点。随润湿角增大,不同镀层所制备的焊点的抗剪切强度均大于60 MPa,且在2.00 A/dm²时达到最大值92.6 MPa。

理论上润湿角越小,润湿性能越好,回流焊点的抗剪切强度越高,然而结合强度最大的焊点却出现在润湿角为75°的镀层上。这是因为润湿角过小时润湿性能好,但IMC(Intermetallic Compound)过度生长且不平整。IMC即金属间化合物,它是界面反应的产物,也作为形成良好焊点的一个标志。IMC的过度生长会增加焊点的脆性,因此机械强度不高;润湿角过大则润湿性能差,液态焊膏与镀层表面缺乏润湿亲和力,容易造成虚焊现象,实际焊接并未完成,焊膏只是在镀层表面凝固,结合状态较差。

这说明并非只有在润湿角可接受的镀层上才能制备出较高强度的焊点,焊点的强度不仅与镀层表面润湿性能相关,更和焊膏在烧结过程中的反应产物IMC密切相关。

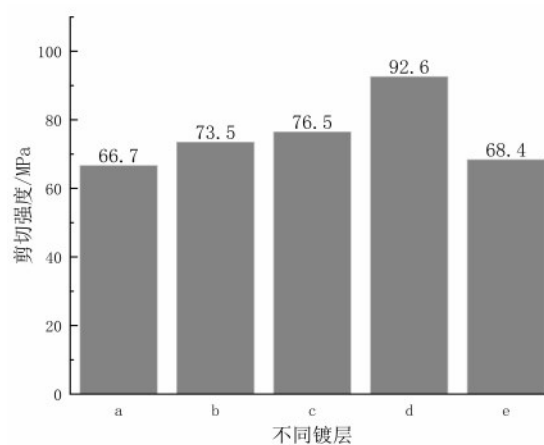


图5 不同镀层焊点抗剪切强度

Fig. 5 Shear strengths of solder joints with different coatings

试样的剪切断口呈现银白色,其SEM观察结果如图6所示。由于所使用焊膏为Sn64.7Bi35Ag0.3, Sn的含量要大于Bi的含量,故断口处的白色相组织和灰色相组织分别对应Sn相和Bi相^[15-18]。无论是Sn相还是Bi相均属于焊膏成分,说明断裂发生在焊点中间层,镀层和基板之间的结合良好,在强剪切力作用下未发生脱落,同时镀层表面良好的润湿性也使得焊料与基板结合良好,断裂未在镀层表面发生。

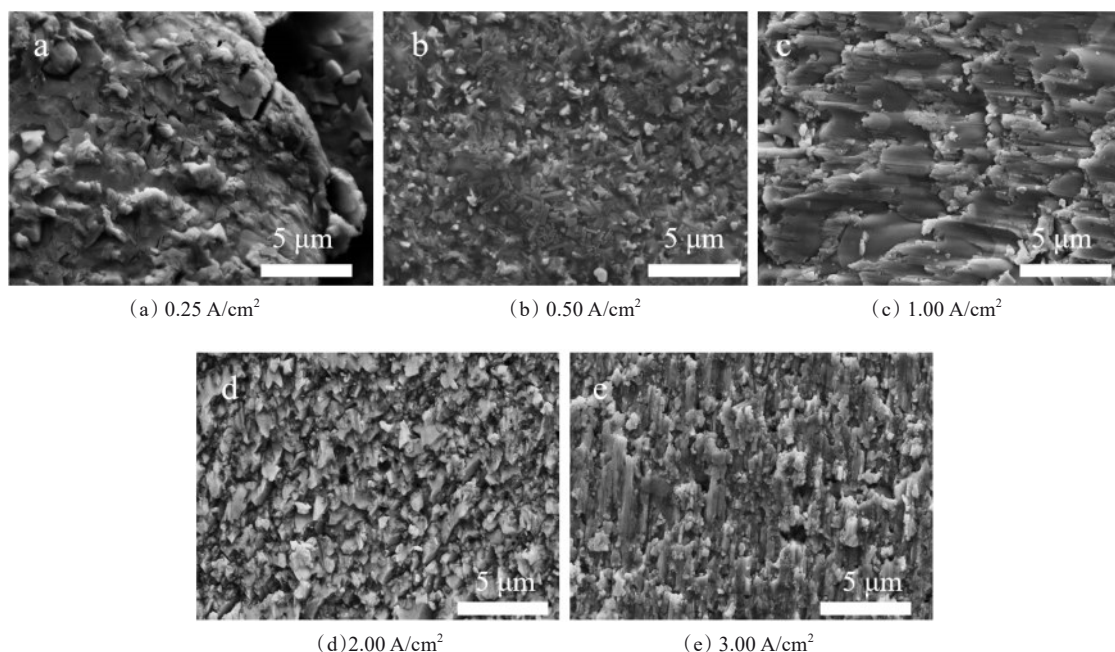


图 6 不同镀层焊点的断面形貌图

Fig. 6 Cross-sectional morphography of solder joints with different coatings

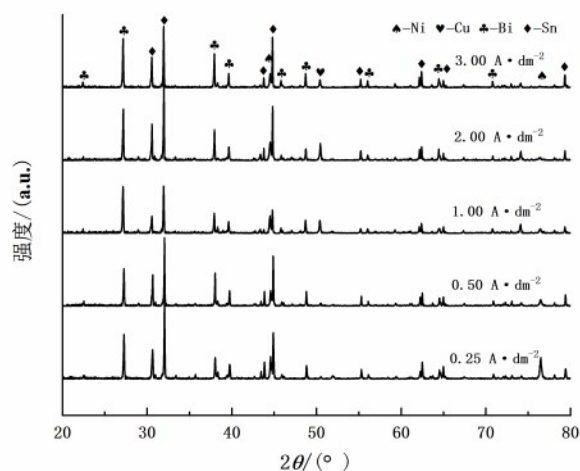


图 7 断口 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of fracture surface

为了验证断裂发生在焊点中间层,对断口表面进行 XRD 分析,结果如图 7 所示。由图可知,断口部分检测到最强的几个衍射峰中, $2\theta=30.64^\circ$ 、 32.01° 、 44.90° 分别对应 Sn 的 (200)、(101) 和 (211) 晶面; $2\theta=27.16^\circ$ 、 37.95° 、 39.62° 分别对应 Bi 的 (012)、(104) 和 (110) 晶面。其余较弱的衍射峰有的属于 Sn 和 Bi,也有几个极弱的衍射峰属于 Cu 和 Ni,

但 Ni 和 Cu 的衍射峰峰强小,结晶性差,焊膏的组成成分 Sn 和 Bi 的衍射峰峰强大,结晶性好。XRD 图谱中未发现各个元素间形成反应物的衍射峰,说明断口部分没有 IMC 层,因为 IMC 的强度较大,断裂发生 Sn 和 Bi 的结合处,Ni 和 Cu 则通过扩散进入焊点内部。这进一步说明电化学沉积和表面润湿性能良好,断裂未发生在镀层表面和镀层与基板结合处。

3 结论

(1)在镀层厚度为 10 μm , 电流密度范围为 0.25 A/dm²至 4.00 A/dm²的情况下, 电流密度越大, 镀层表面镍颗粒尺寸越小, 镍颗粒形状由“菜花”状变为“金字塔”状。

(2)随着电流密度的增大, 镀层表面平滑度上升, 均匀性变好, 粗糙度降低, 对锡基焊球的润湿性变差, 润湿角由 43°上升到 87°。

(3)焊点抗剪切强度先变大后变小, 在 2.00 A/dm²时抗剪切强度最大, 达 92.6 MPa。且镀层与基板间的结合层强度优良, 镀层与焊膏的润湿性能较好, 断裂发生在焊点中间层, 即 Sn 相和 Bi 相之间。

(4)在 0.25 A/dm²至 4.00 A/dm²条件下制备的镀层均为合格镀层, 镀层表面为晶态, 晶核生长良好, 且在镀层表面制备的焊点剪切强度均大于 60 MPa。

参考文献

- [1] 高丽茵, 李财富, 刘志权, 等. 先进电子封装中焊点可靠性的研究进展[J]. 机械工程学报, 2022, 58(2): 185-202.
- [2] 周梓博, 翟强. 微电子 3D 封装技术发展[J]. 电子世界, 2021, (17): 25-26.
- [3] 任春岭, 鲁凯, 丁荣峥. 倒装焊技术及应用[J]. 电子与封装, 2009, 9(3): 15-20.
- [4] 张小欢, 冯拉俊, 卢曼. 镁合金表面化学镀镍磷工艺优化与镀层性能研究[J]. 材料保护, 2022, 55(6): 86-91.
- [5] 张群. 倒装焊及相关问题的研究[D]. 中国科学院上海冶金研究所, 2001.
- [6] 孙垂康, 贾卫平, 周绍安, 等. 超声辅助脉冲电沉积 Ni-TiN 复合镀层的结合力和耐腐蚀性[J]. 材料保护, 2021, 54(4): 80-85.
- [7] 苑博旭, 马春阳, 张思栋. 超声-射流电沉积 Ni/Co-TiN 纳米镀层的工艺参数优化及性能研究[J]. 材料保护, 2022, 55(5): 92-98.
- [8] Zhen Y, Liu X, Yi T. Fabrication of super-hydrophobic nickel film on copper substrate with improved corrosion inhibition by electrodeposition process[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 56(6): 205-212.
- [9] Zhou J, Zhao G, Li J, et al. Electroplating of non-fluorinated superhydrophobic Ni/WC/WS composite coatings with high abrasive resistance[J]. Applied Surface Science, 2019, 487: 1329-1340.
- [10] Abbasi-Amandi A, Ahmadi N P, Ojaghi-Ilkhchi M, et al. Physical and electrochemical behavior of black nickel coatings in presence of KNO₃ and imidazole additives[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, 893(9): 115310.
- [11] Portela D G, Nepel T, Costa J M, et al. Two-stages electrodeposition for the synthesis of anticorrosive Ni-W-Co coating from a deactivated nickel bath[J]. Materials Science and Engineering B, 2020, 260: 114611.
- [12] Zhang H G, Zhang N, Fang F Z. Synergistic effect of surfactant and saccharin on dispersion and crystal refinement for electrodeposition of nanocrystalline nickel/graphene oxide composite[J]. Surface and Coatings Technology, 2020 (402): 126292.
- [13] Xu M, Shen L, Jiang W, et al. Fabrication of Ni-SiC super hydrophilic surface by magnetic field-assisted scanning electrodeposition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019 (799): 224-231.
- [14] 陈敏娜, 丁士进, 张卫, 等. 直流和脉冲电镀镍层的形貌和结构比较研究[C]// 2007 年上海市电子电镀学术年会论文集. 上海, 2007.
- [15] Katsich C, Badisch E, Roy M, et al. Erosive wear of hardfaced Fe - Cr - C alloys at elevated temperature[J]. Wear, 2009, 267(11): 1856-1864.
- [16] Yue B W, Zhu G M, Wang Y W, et al. Research on wettability of nickel coating changes induced in the electrodeposition process[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2022 (910): 116146.
- [17] Saad S, Boumerzoug Z, Helbert A L, et al. Effect of TiO₂-nanoparticles on Ni electrodeposition on copper wire[J]. Metals-Open Access Metallurgy Journal, 2020, 10(3): 406-413.
- [18] Xu Q, Lin H, Liu H. Effect of coating thickness on wetting behavior of nickel-coated alumina by molten aluminum[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2022, (8): 1-9.
- [19] 李正兵, 李海涛, 郭义乐, 等. Co 颗粒含量对 SnBi/Cu 接头微观组织与性能[J]. 材料工程, 2022, 50(7): 7-11.
- [20] Kim J H, Lee Y C, Lee S M, et al. Effect of surface finishes on electromigration reliability in eutectic Sn-58Bi solder joints[J]. Microelectronic Engineering, 2014, 120(5): 77-84.
- [21] Lee S M, Yoon J W, Jung S B. Interfacial reaction and mechanical properties between low melting temperature Sn-58Bi solder and various surface finishes during re-flow reactions[J]. Journal of Materials Science, 2015, 26 (3): 1649-1660.