

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.08.016

氧化铝陶瓷封装外壳化学镀镍工艺优化

刘朋¹, 李慧超¹, 张鸿军², 康建宏^{1*}, 杜支波^{1*}

(1. 成都宏科电子科技有限公司, 四川 成都 610100; 2. 上海航空无线电研究所, 上海 200241)

摘要: 针对氧化铝陶瓷封装外壳在化学镀镍过程中出现的漏镀、镍点以及异色的问题, 采用控制变量法研究了除油液、滚筒转速、退火温度对镀层外观的影响, 采用体视显微镜、扫描电镜、能谱仪等观察了镀层的宏观形貌和微观结构。结果表明: 采用 80 g/L NaOH 溶液作为除油液, 在 60 °C 下超声清洗 10 min, 自来水冲洗 3 遍, 去离子水超声清洗 5 min 的条件下, 可改善漏镀现象。通过对来件进行筛选和固定滚筒转速为 5 r/min, 可以减少镍点现象的产生。当退火温度为 800 °C 时, 异色现象可得到有效解决。

关键词: 氧化铝; 化学镀镍; 漏镀; 退火

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A

Optimization of electroless nickel plating process for alumina ceramic package

Liu Peng¹, Li Huichao¹, Zhang Hongjun², Kang Jianhong^{1*}, Du Zhibo^{1*}

(1. Chengdu Hongke Electronic Technology Co., Ltd., Chengdu 610100, China; 2. Shanghai Aeronautical Radio Research Institute, Shanghai 200241, China)

Abstract: In order to solve the problems of nickel leakage, nickel spot and heterocolor in electroless nickel plating of alumina ceramic package, the influences of degreasing solution, roller speed and annealing temperature on the appearance of the coating were studied by the control variable method. The macroscopic morphology and microstructure of the coating were observed by stereomicroscope, scanning electron microscope and energy dispersive spectrometer. The results show that the phenomenon of plating leakage can be improved by using 80 g/L NaOH solution as the degreasing solution, ultrasonic cleaning at 60 °C for 10 min, washing with tap water for 3 times, and ultrasonic cleaning with deionized water for 5 min. By screening the incoming parts and fixing the rotating speed of the drum to 5 r/min, the nickel spot phenomenon can be reduced. When the annealing temperature is 800 °C, the discoloration phenomenon can be effectively solved.

Keywords: alumina; electroless nickel plating; leakage plating; annealing

氧化铝陶瓷封装外壳因其具有机械强度高、化学性能稳定、散热系数高等优点, 被广泛应用于航空、汽车电子和 LED 等领域, 其制作过程中采用高熔点的钨金属, 而钨金属不具有可焊性和可键合性,

所以需要对氧化铝陶瓷表面金属化区域进行改性, 使其具有可焊性、可键合性, 便于钎焊金属零部件以及键合硅铝丝^[1-4]。对氧化铝陶瓷表面金属化区域改性最常用的方法有电镀和化学镀^[5-9]。由于陶瓷

收稿日期: 2022-11-15

修回日期: 2022-12-02

作者简介: 刘朋(1995—), 男, 硕士研究生, email: 1403799447@qq.com

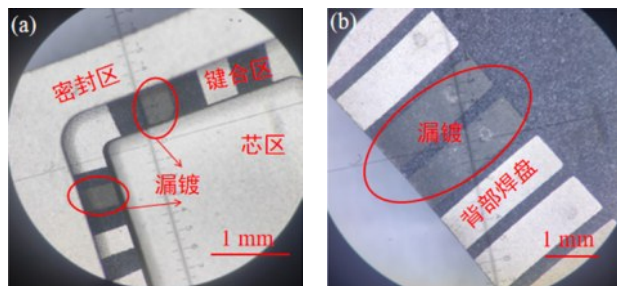
*通信作者: 康建宏, email: kangjianhong@chinahongke.com; 杜支波, email: duzhibo@chinahongke.com

表面印刷图案较为复杂,存在较多的金属化孤岛,需要采用化学镀的方式实现二次金属化,且化学镀镍不需要外加电源,镀层均匀,具有优异的物理和化学性质^[10-14]。本文主要分析氧化铝陶瓷封装外壳在化学镀镍过程中出现的漏镀、异色以及镍点现象的原因,并提出有效的改善措施。

1 缺陷特征和分析

1.1 漏镀特征分析

在化学镀镍过程中,存在部分金属化区域漏镀现象,如图 1 所示。漏镀主要存在键合区以及背部焊盘,而芯区和密封区未出现漏镀,初步认定为除油过程中未将表面油污去除干净导致的。



(a) 键合区漏镀照片

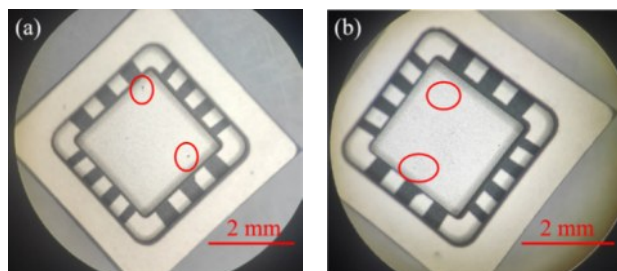
(b) 背部焊盘漏镀照片

图 1 漏镀样品显微镜照片

Fig.1 Microscopic photos of leakage plating sample

1.2 镍点特征分析

如图 2 所示,通过观察分析,镍点主要分布在芯区,呈现不规则分布,大小不一。



(a) 镍点示例照片 1

(b) 镍点示例照片 2

图 2 芯区镍点显微镜照片

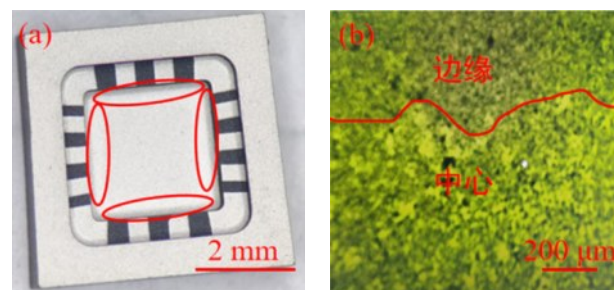
Fig.2 Microscopic photos of nickel spot in core area

从图 2 中可以看到,有的芯区镍点较多,有的芯区镍点较少。初步推断产生镍点的原因有两点:(1)产品本身芯区不平,存在凸点,化学镀镍后形成镍

点;(2)化学镀镍过程中引入的杂质附着在芯区,最终化学镀镍后形成镍点。

1.3 异色特征分析

如图 3 所示,芯区边缘与中心颜色不一致,边缘处颜色较为明亮,从图 3(b)可知,边缘处的镍层较为致密,通过跟踪生产发现,化学镀镍后未发现异色现象,由此判定异色是在退火后出现的。



(a) 体视显微镜照片

(b) 金相显微镜照片

图 3 芯区异色现象的显微镜照片

Fig.3 Microscopic photos of core discoloration

2 试验与检验

氧化铝陶瓷封装外壳化学镀镍的工艺流程如下:除油→水洗→酸洗→水洗→活化→水洗→化学镀镍→退火→钎焊。

2.1 除油液对比试验

通过对局部漏镀产品的分析,除油液的种类选择不当,会导致表面残留除油液和油污,因此采用表 1 中的三种除油液进行除油试验,除油效果的好坏采用漏镀率进行衡量,漏镀率的计算公式如式(1)所示。

$$\text{漏镀率} = \frac{\text{漏镀数}}{\text{总数量}} \times 100\% \quad (1)$$

表 1 除油试验参数

Tab.1 Parameters of degreasing test

除油液	超声除油时间/min	自来水冲洗/次	水洗超声时间/min
2% OP-10	10	3	5
异丙醇	10	3	5
80 g/L NaOH	10	3	5

2.2 滚动转速对比试验

陶瓷封装外壳在经过除油、酸洗及活化后,将其放入滚筒中,设定滚筒转速让其在镀液中匀速转动,化学镀镍后取出。在除油前先对来件进行外观检

验,将芯区无杂质的和有杂质的陶瓷分别进行前处理,前处理后对陶瓷的外观进行观察,发现处理前后无明显差异,由此推断陶瓷在滚筒中滚镀时,陶瓷间在相互摩擦中引入了杂质。因此本试验研究滚筒转速对芯区镍点的影响,滚筒转速对比试验参数如表2所示。

表2 滚筒转速对比试验参数

Tab.2 Roller speed comparison test parameters

滚筒转速/(r·min ⁻¹)	化学镀镍温度/°C	化学镀镍时间/min
5	50	50
10	50	50

2.3 退火温度对比试验

陶瓷封装外壳在化学镀镍后,需要经过退火处理,检验镀层质量,由于钎焊所需的温度为800 °C,所以退火温度需要≥800 °C,才能保证钎焊过程中不会出现镀层质量问题。因退火后存在异色现象,本试验对退火温度进行了对比试验,如表3所示。

表3 退火温度对比试验参数

Tab.3 Annealing temperature contrast test parameters

退火温度/°C	退火时间/min
950	5
800	5

2.4 测试及表征方法

镀层结合力在钎焊引线框架后采用剥离法和极限挂重法进行测试,两者测试结果都大于1000 g时,满足工艺要求。剥离法是指将引线弯曲90°在引线下挂不同重量的砝码,保持30 s后,增加砝码重量,重复上述步骤直至引线脱落为止,记录挂重数据;极限挂重是指引线在焊盘平行,在引线下进行挂重,步骤同上,直至引线脱落为止。

镀层厚度采用XULM-XYM X-ray 镀层测厚仪进行测试。化学镀镍前后陶瓷的微观形貌采用日本株式会社日立公司的SU3500形扫描电子显微镜(SEM)进行分析,并使用扫描电子显微镜自带的能谱仪分析镀层成分。光学照片分别采用TCL-185A体视显微镜和TIM300金相显微镜进行拍摄。

3 结果与讨论

3.1 除油液对化学镀镍的影响

每组取100只试验品进行不同除油液的试验,得出的结果如表4所示。从表4可知,使用OP-10除

油,化学镀镍后全部漏镀,从除油机理来讲,这是因为OP-10作为一种乳化剂,由亲水基和疏水基组成,能在溶液中形成分子薄膜降低表面张力,从而分离陶瓷表面的油污^[15-17],然而从操作过程中可以看出在使用OP-10除油后的清洗中,可以看到水中浮现许多的气泡,经过多次去离子水洗后仍然存在少量的气泡,导致在活化过程中部分区域未形成钯活化中心,造成漏镀现象。异丙醇除油依据相似相溶原理,异丙醇能溶解陶瓷表面的油污,但化学镀镍后仍然存在较高的漏镀比例,说明在后续的清洗过程中未将异丙醇彻底清洗干净。

表4 除油液对漏镀的影响

Tab.4 Influence of degreasing solution on leakage plating

除油液	漏镀率/%
2% OP-10	100
异丙醇	60
80 g/L NaOH	5

采用80 g/L NaOH溶液除油,化学镀镍后漏镀率仅为5%,在工艺控制范围内,说明陶瓷表面金属化区域清洗较为干净,活化后在钨金属表面形成均匀的钯颗粒,同时碱洗减少了钨导体中的玻璃相,有助于提高镀层与钨金属的结合力。

3.2 滚筒转速对化学镀镍的影响

首先,对化学镀镍前的来件进行SEM和能谱分析,结果如图4所示。从图4可知,在钨金属表面存在杂质,接着对杂质进行能谱分析,从图中可以看出该杂质由碳、氧、钨组成,以及微量的氟、钠、铝,由此得出烧结后部分产品芯区附着杂质,在经过化学镀镍后将其包裹形成镍点。

将芯区附着杂质的陶瓷筛选出来,对剩下的陶瓷进行化学镀镍,研究滚筒转速对化学镀镍的影响。如图5所示,当滚筒转速设置为5 r/min时,化学镀镍后陶瓷芯区整体较为平整,镍点数量较少,而当滚筒转速为10 r/min时,芯区镍点数量较多,由此推测转速较快时,陶瓷间相互摩擦较为剧烈,摩擦产生的颗粒附着在芯区,最终化学镀镍后形成镍点,通过降低滚筒转速,减小陶瓷间的磕碰,有助于改善芯区镍点数量。

综上所述,镍点形成的原因有两点:一是产品本身存在杂质,化学镀镍后形成镍点;二是滚筒转速过快,陶瓷相互摩擦,产生的杂质附着在芯区,最终形

成镍点。解决措施是在化学镀镍前对产品进行外观检验,将芯区有杂质的剔除,不进行化学镀镍。而化

学镀镍过程中造成的镍点,可通过调整滚筒转速为 5 r/min,使镍点现象得到有效改善,满足工艺要求。

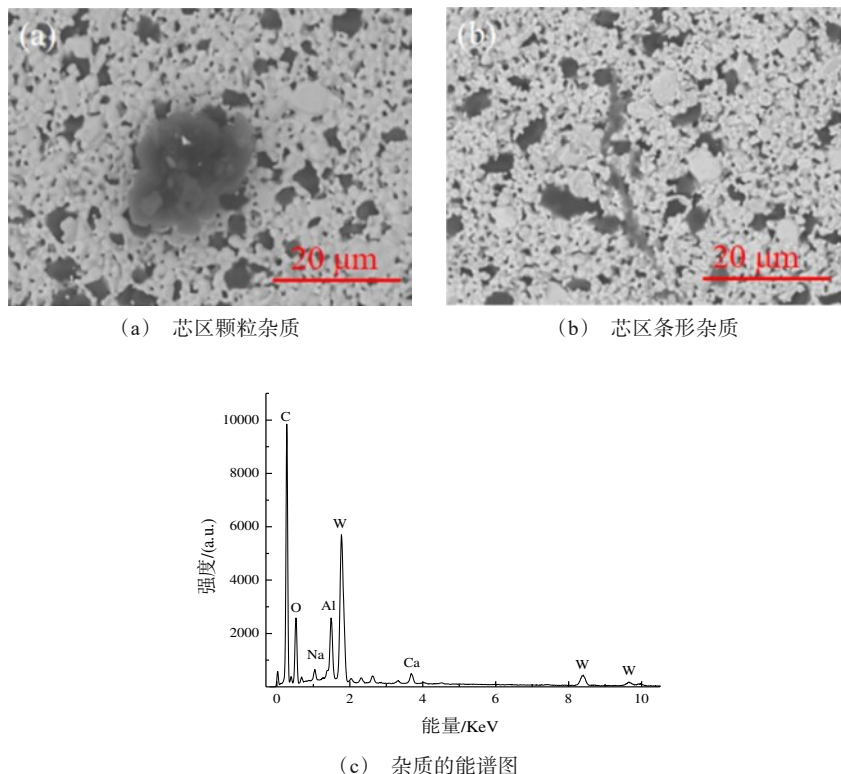


图 4 陶瓷芯区的微观形貌图和能谱图

Fig.4 Microscopic morphology and energy spectrum of ceramic core area

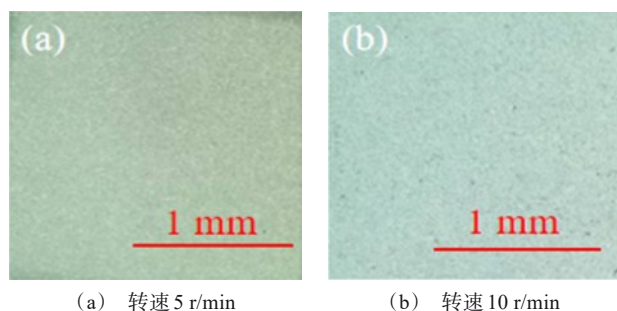


图 5 不同转速下的显微镜照片

Fig.5 Microscope photos at different rotating speeds

3.3 退火温度对镀层的影响

退火的目的一方面是为了检验化学镀镍后镀层是否起泡,另一方面随着退火温度的逐渐升高,镍磷合金发生晶化和晶粒生长,提高了镀层与钨金属的结合力^[18-21]。为了解决退火后异色现象,本试验研究 800 °C 和 950 °C 退火对镍层的影响,950 °C 为工

艺文件要求的退火温度,800 °C 为钎焊金属零部件的温度,结果如图 6 所示。

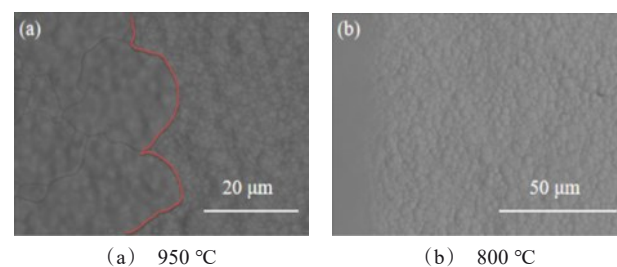


图 6 不同退火温度下样品的微观形貌图

Fig.6 Microscopic morphology of samples at different annealing temperatures

从图 6(a)可以看出 950 °C 退火后表面形貌结构不一致,边缘处的晶粒生长后相互延伸呈片状结构,而 800 °C 退火后表面形貌未发生改变,从而得出退

火温度过高,会导致晶体生长速度存在差异,晶粒尺寸不一致,降低退火温度有助于保持表面形貌一致。

由于改变了退火温度,需要对镀层结合力进行测试,测试结果如表5所示。从试验结果可以看出,降低退火温度对结合力的影响较小,且满足工艺要求。因此,在后续的生产过程中将退火温度800℃作为固定工艺指导生产。

表5 结合力测试

Tab.5 Binding force test

退火温度/℃	剥离力/g	极限挂重/g
950	1400~1700	1200~1600
800	1200~1700	1500~1700

3.4 最佳条件下化学镀镍的表征分析

在温度为60℃,NaOH浓度为80 g/L的溶液中超声清洗10 min,自来水冲洗3遍,去离子水超声清洗5 min后进行酸洗,活化。将活化后的产品放入滚筒中,转速设置为5 r/min,镀液温度50℃,时间50 min,化学镀镍后在800℃下退火。退火后对外观和结合力进行了分析,结果如图7和表6所示。

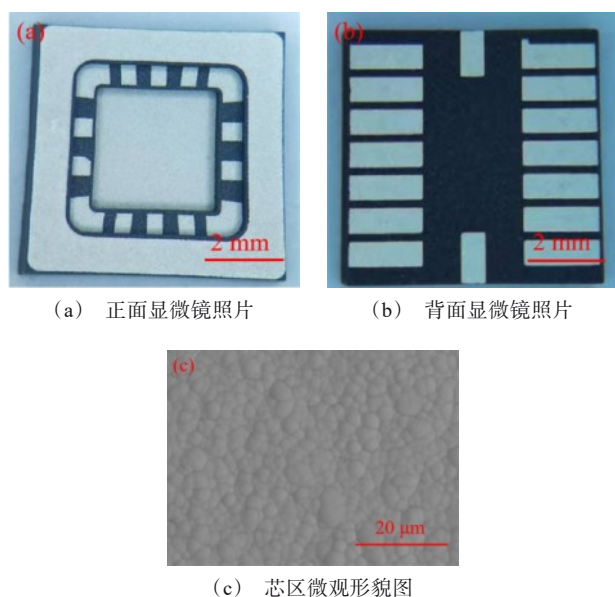


图7 陶瓷封装外壳的外观图

Fig.7 Appearance of ceramic package housing

表6 结合力测试

Tab.6 Binding force test

退火温度/℃	剥离力/g	极限挂重/g
800	1300~1700	1600~1800

从图7(a)和图7(b)中可以看出,退火后未发现漏镀、镍点以及异色现象,芯区未发现镍点和异色现象。由图7(c)可看出,芯区的微观形貌未发现异常,说明在最佳条件下制备的样品解决了化学镀镍后的不良现象,且镀层结合力没有降低,满足工艺的要求。

4 结论

(1)以80 g/L NaOH溶液作为除油液,在溶液温度为60℃下超声清洗10 min,自来水冲洗3遍后,去离子水超声清洗5 min的优化条件下,化学镀镍未出现漏镀现象,该工艺为改善漏镀现象提供了一种解决思路。

(2)对烧结后的陶瓷进行筛选,可以将本身有缺陷的陶瓷剔除。对外观合格的样品进行化学镀镍,通过固定滚筒转速为5 r/min,可有效解决芯区镍点问题。

(3)通过设置退火温度为800℃,可以有效的避免异色现象并且不会对结合力造成影响,提高了产品的投入产出率。

(4)通过本文优化试验,加强了对化学镀镍过程的控制,对化学镀镍的每一个环节都要严加把控,提升化学镀镍工艺能力,防止出现产品质量问题。

参考文献

- [1] Mira M. Medical applications of alumina ceramics[J]. Transactions of the Indian Ceramic Society, 2014, 54(5): 200-204.
- [2] 张静波,牛通,崔凯,等. 氮化铝多层共烧陶瓷基板的化学镀镍钎金技术[J]. 电子机械工程, 2020(1): 42-45, 50.
- [3] 周波,马晓,陈华三,等. 氮化铝陶瓷基板化学镀镍工艺优化[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(1): 51-56.
- [4] 曾旭,卢桂萍,杨杰,等. 引线框架可焊性电镀新技术[J]. 电子工艺技术, 2009, 30(5): 291-294.
- [5] 宋启良,胡振峰,杜晓坤,等. 非金属表面化学镀覆的研究现状[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(3): 125-131.
- [6] 蒋峥瑾,吴道新,肖忠良,等. 表面活性剂对化学镀镍影响机理的研究[J]. 表面技术, 2021, 50(9): 293-302.
- [7] Wei B, Liu Z, Ai Y K, Cao B, et al. Effect of electroless nickel plating on high temperature oxidation behavior of carbon nanotube reinforced René104 superalloy composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 903(1): 163728.

- [8] 李彭瑞,任春江,章军云,等. 电镀参数对电镀镍层性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(2): 26-29.
- [9] 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.
- [10] 张立红,唐光超,崔开放. 氧化铝陶瓷基板无钯活化化学镀镍新工艺[J]. 西南科技大学学报, 2021, 36(2): 62-67.
- [11] Ming C, Wei D, Cherry Q. A method for electroless nickel plating on aluminum alloy surface[J]. Engineering Science, 2020, 5(3): 33-37.
- [12] Mike A. Determining the proper material for an electroless nickel plating tank[J]. Products Finishing, 2020, 84(5): 39-40.
- [13] 陈晶,王琴,成阳,等. 前处理对钛合金化学镀镍性能影响的研究[J]. 教练机, 2022(2): 64-68.
- [14] 李岳,坚增运,田梅娟. 镀液成分对化学镀镍-磷镀层热膨胀系数的影响[J]. 西安工业大学学报, 2022, 42(2): 164-169.
- [15] 黄草明. 碱性除油液中 OP-10 乳化剂浓度对印制线路板孔壁化学镀铜性能的影响[J]. 材料保护, 2012, 45(11): 17-19, 2.
- [16] 王宇. 乳化剂的作用机理及其应用[J]. 山东化工, 2012, 41(3): 111-113.
- [17] Su R J, Ke Z, Jin X P, et al. Synthesis and application research of op-10/cationic surfactant composite asphalt emulsifier[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 364: 664-668.
- [18] 王璐,王峰,张明伟,等. 退火工艺对 Ti-4Al-2V 合金组织及耐蚀性能的影响[J]. 金属热处理, 2022, 47(9): 41-46.
- [19] 李莎,郭荣新,卞建胜,等. 退火对化学镀 Ni-W-P 合金晶化及耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2011(5): 9-12, 84.
- [20] Satapathy S, Varma K B R. Orientated nano grain growth and effect of annealing on grain size in LiTaO₃ thin films deposited by sol-gel technique[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 291(1): 232-238.
- [21] 孙书琪,王润梓,苑光健,等. 退火过程中均质和异质结构纯铜晶粒的生长[J]. 机械工程材料, 2021, 45(6): 62-69.