

温度对化学镀镍磷合金基体上置换镀金过程的影响

刘海萍, 毕四富, 王春雨, 王 尧, 曹立新

(哈尔滨工业大学(威海), 山东 威海 264209)

摘 要: 运用 X 射线荧光光谱仪、原子力显微镜及开路电极电势等方法系统研究了 3 种磷含量(质量分数)(4%, 9% 及 11%)的化学镀 Ni-P 基体上的置换镀金沉积过程, 并分析了镀金温度对该沉积过程的影响。结果表明: 置换镀金过程中沉积速率、表面粗糙度和电极电势均发生明显的变化, 对应了镀金时 Ni-P 电极表面状态的变化, 与 Ni-P 合金基体中磷含量和镀金温度高低均有一定的关系。在磷含量不同的 Ni-P 合金基体上置换镀金时, 沉积速率及电极电势随时间变化的规律基本相似。同一温度下镀金时, Ni-P 合金基体中磷含量越高, 电极电势越高, 初始沉积速率越低。温度对置换镀金过程的影响较为复杂。在 50~80 °C 范围内升高温度, 镀金层粗糙度变小, 电极电势变正; 而当温度为 90 °C 时, 镀层粗糙度明显变大, 电极电势也变负。镀金层的粗糙度大小与金层外观有一定的关系, 即外观良好的镀金层, 其粗糙度一般较小。

关键词: 化学镀 Ni-P 合金; 磷含量; 置换镀金; 温度

中图分类号: TG150

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)07-2012-05

化学镀镍/置换镀金镀层(ENIG)耐腐蚀性好, 具有良好的导电性、可焊性等优点, 通常用于各类印刷线路板的表面处理^[1-4]。获得镍/金镀层需要在化学镀镍磷合金基体上进行置换镀金, 该过程通常伴随着镍磷合金基体的腐蚀。而镍磷基体的过度腐蚀或不均匀腐蚀则会导致 ENIG 镀层在后续元件焊接时脆性断裂, 降低微互连的可靠性, 成为影响化学镀镍/置换镀金工艺应用的重要问题^[5-8]。

置换镀金时化学镀镍磷合金基体处于被腐蚀状态, 而镍磷合金中的磷含量及置换镀金温度的变化均会影响镍磷合金基体的耐腐蚀性能。研究置换镀金沉积过程及镍磷基体腐蚀变化规律对降低或预防 ENIG 工艺后续的焊接失效有很重要的意义, 然而目前国内外对于该方面的研究报道较少。基于此, 选用亚硫酸金盐-硫代硫酸盐置换镀金液, 结合 X 射线荧光光谱仪、原子力显微镜等分析方法及开路电极电势等电化学测试相结合的方法系统研究了 3 种磷含量(质量分数)(4%, 9% 及 11%)的化学镀 Ni-P 基体置换镀金沉积过程, 并分析了置换镀金温度对该沉积过程的影响。

1 实 验

选用 20 mm×20 mm 的纯铜试片, 基本工艺流程

为酸洗→微刻蚀→活化→化学镀镍(10 min)→置换镀金, 各基本步骤之间需要 2~3 道水洗。化学镀镍及置换镀金液组成及工艺控制参见文献[9]。通过调整化学镀镍液各主要成分用量及 pH 值等, 在铜基体上沉积出磷含量分别为 4%, 9%, 11% 的化学镀镍磷合金层。

使用 X 射线荧光光谱仪(XRF, 德国 Brukeraxs S4Explorer)测量金层厚度, 并算出置换镀金沉积速率。通过目视直接观察金镀层的外观、色泽, 用原子力显微镜(美国 MI 公司)分析镀层微观形貌及粗糙度。

使用 CHI 电化学工作站测量置换镀金过程中开路电位随时间变化曲线。电解槽为三室玻璃电解槽, 研究电极为化学镀 Ni-P 电极(工作面积为 1 cm²); 辅助电极为铂电极; 参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。将新镀的化学镀 Ni-P 电极浸入置换镀金液中进行开路电位测量。

2 结果与讨论

2.1 置换镀金速率变化特征

为了分析化学镀 Ni-P 基体上置换镀金的沉积特征, 在 3 种磷含量(4%, 9%, 11%)的化学镀 Ni-P

收稿日期: 2016-07-05

基金项目: 国家自然科学基金(51301052, 21273056)

作者简介: 刘海萍, 女, 1975 年生, 博士, 副教授, 哈尔滨工业大学(威海)海洋科学与技术学院, 山东 威海 264209, 电话: 0631-5687230, E-mail: hplihit@126.com

合金基体上进行置换镀金，所得置换镀金速率-时间曲线如图 1 所示。

由图 1 可知，不同磷含量的 Ni-P 合金基体上置换镀金沉积速率-时间曲线较为相似，即沉积开始时速率很大，随着时间增长镀金层在 Ni-P 基体表面覆盖度增大，镀金速率明显降低；当时间达到 300 s 后，Ni-P 基体表面已经被镀金层覆盖，镀速趋于稳定。值得指出的是，磷含量为 4% 的低磷 Ni-P 基体开始时的镀金速率约为 0.359 $\mu\text{m}/\text{min}$ ，明显高于其他 2 种 Ni-P 基体的镀金速率（约 0.301 $\mu\text{m}/\text{min}$ ）。表明置换镀金开始时，磷含量较低的 Ni-P 基体的腐蚀速率较大。

2.2 置换镀金表面形貌

为了分析镀金温度变化对化学镀 Ni-P 基体上镀金层表面的影响，考察了镀金温度在 50~90 $^{\circ}\text{C}$ 范围内所得镀金层的外观。结果发现，置换镀金层外观与 Ni-P 基体中磷含量及置换镀金温度均有关。如在磷含量为 4% 的 Ni-P 基体上镀金时，温度在 70~80 $^{\circ}\text{C}$ 范围内时所得金层为均匀金黄色；而温度过低（50、60 $^{\circ}\text{C}$ ）和过高（90 $^{\circ}\text{C}$ ）时，镀金层均有发红、发黑现象。磷含量为 9% 的 Ni-P 合金基体表面镀金温度较低（低于 70 $^{\circ}\text{C}$ ）时，镀金层外观也有轻微发红、发黑现象；而磷含量为 11% 的 Ni-P 合金基体上所得置换镀金层外观均匀、呈金黄色。表明在所考察的温度范围内，Ni-P 基体中的磷含量越高，所得镀金层外观越好，受温度的影响相对越小。

用 AFM 进一步研究了镀金温度变化对 3 种磷含

量的 Ni-P 合金基体置换镀金层微观表面形貌的影响，结果如图 2、图 3、图 4 所示。由图可知，镀金温度在 50~90 $^{\circ}\text{C}$ 范围内变化时，3 种不同磷含量的化学镀 Ni-P 基体上所得置换镀金层表面形貌均为光滑的瘤状结构，这与以前的研究结果相似^[5,9,10]。

为了进一步研究温度变化对镀金层微观表面的影响，采用 AFM 仪器自带的 SPIP 软件分析了图 2~图 4 的镀金层的表面粗糙度，结果如图 5 所示。图 5 中 R_a 表示试片表面各点相对于零平面的高度数值绝对值的算术平均值， R_y 为试片表面峰顶线与谷底线之间的距离。通常这 2 个参数值越小，表明粗糙度越小，镀层表面越平整。

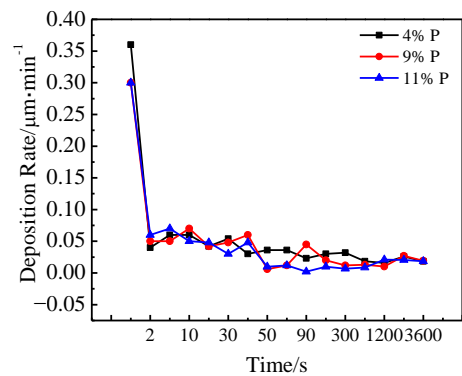


图 1 不同磷含量的化学镀 Ni-P 基体上置换镀金速率随时间变化关系

Fig.1 Deposition rate-time curves of gold immersion on electroless Ni-P substrates with various P contents

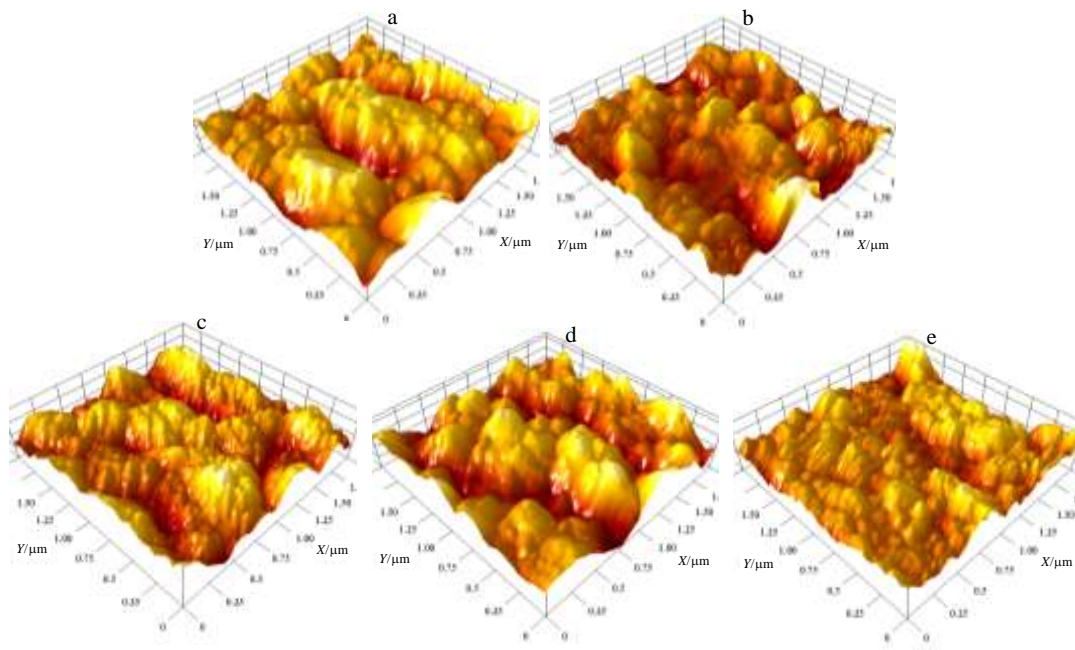


图 2 磷含量为 4% 的化学镀 Ni-P 基体上置换镀金温度不同时镀金层表面的 AFM 图

Fig.2 AFM morphologies of the gold coating on electroless Ni-P substrates with 4% P content at different immersion gold temperatures: (a) 50 $^{\circ}\text{C}$, (b) 60 $^{\circ}\text{C}$, (c) 70 $^{\circ}\text{C}$, (d) 80 $^{\circ}\text{C}$, and (e) 90 $^{\circ}\text{C}$

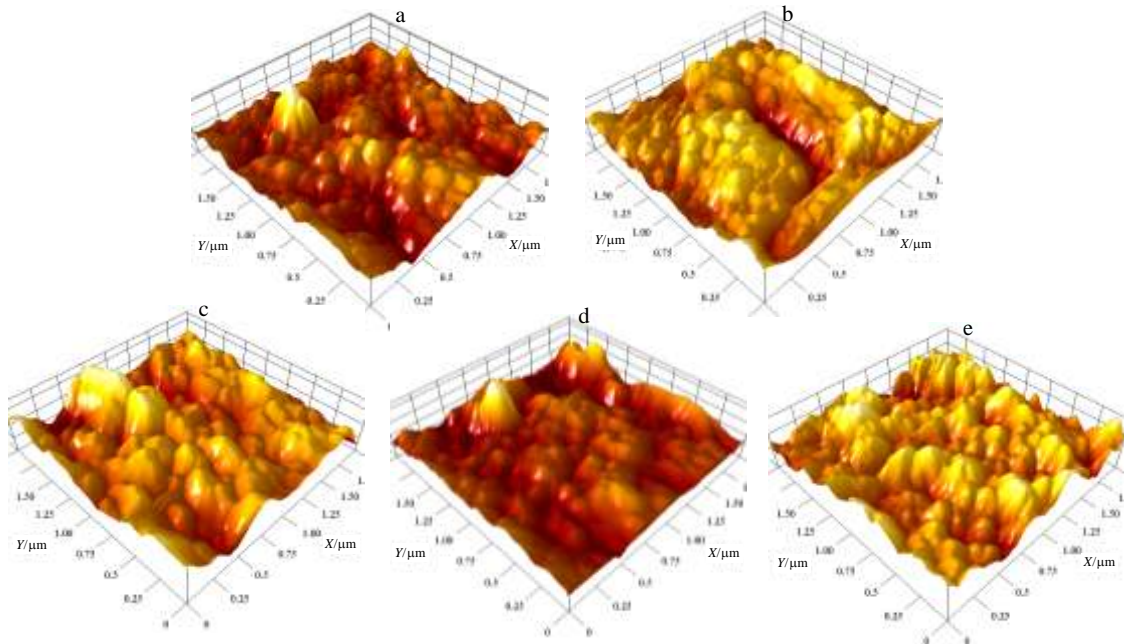


图 3 磷含量为 9% 的 Ni-P 镀层上置换镀金温度不同时镀金层表面的 AFM 图

Fig.3 AFM morphologies of the gold coating on electroless Ni-P substrates with 9% P content at different immersion gold temperatures: (a) 50 °C, (b) 60 °C, (c) 70 °C, (d) 80 °C, and (e) 90 °C

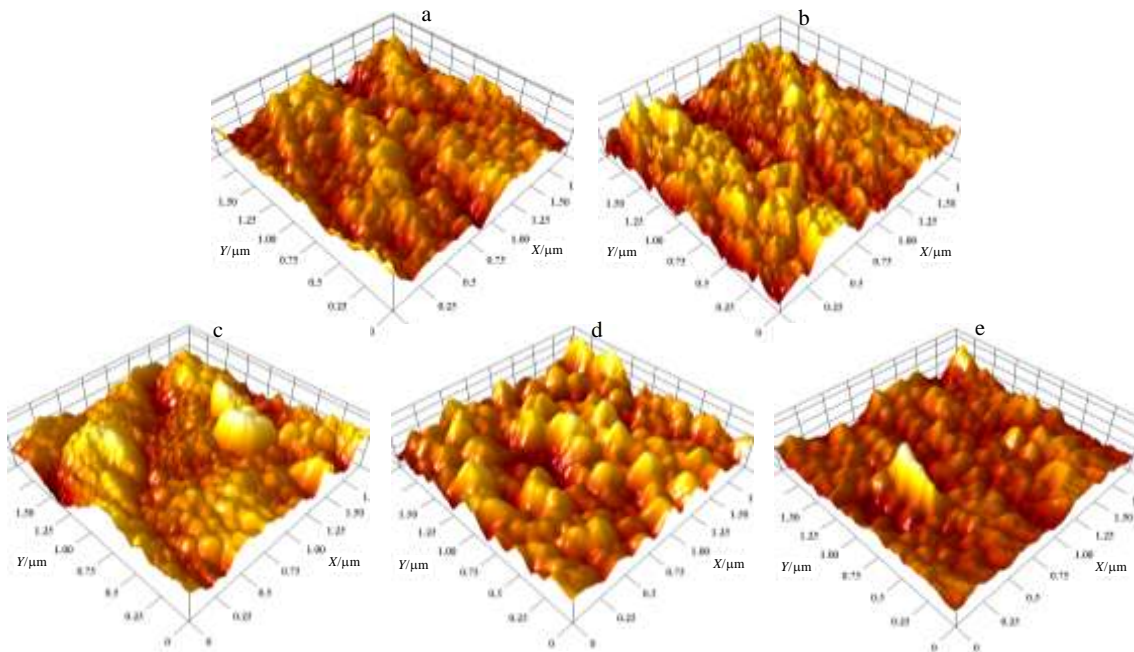


图 4 磷含量为 11% 的 Ni-P 镀层上置换镀金温度不同时镀金层表面的 AFM 图

Fig.4 AFM morphologies of the gold coating on electroless Ni-P substrates with 11% P content at different immersion gold temperatures: (a) 50 °C, (b) 60 °C, (c) 70 °C, (d) 80 °C, and (e) 90 °C

由图 5 可知，当置换镀金温度由 50 °C 升高到 90 °C 时，磷含量为 4% 的化学镀 Ni-P 基体镀金层的粗糙度随温度升高先降低后增大。如温度为 50 °C 时， R_a 为 13.7 μm ， R_y 为 58.5 μm ；当温度为 80 °C 时， R_a 则降为 5.6 μm ， R_y 为 29.1 μm ；而当镀金温度升至

90 °C 时， R_a 则变为 30.1 μm ， R_y 变为 183 μm ，是粗糙度数据中的最大值，表明此时金镀层表面粗糙度最大。而磷含量为 9%、11% 的化学镀 Ni-P 基体镀金层的粗糙度变化趋势均为升高→降低→升高。当温度为 80 °C 时，磷含量为 9% 的 Ni-P 基体镀金层的 R_a 为 5.69

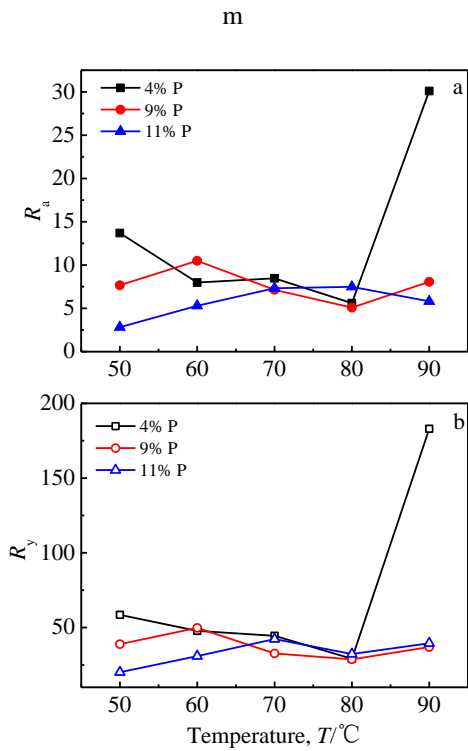


图 5 镀金温度对 Ni-P 基体所得置换镀金层的表面粗糙度的影响

Fig.5 Effect of the bath temperature on the surface roughness parameters of gold coating deposited on Ni-P substrates: (a) R_a - T and (b) R_y - T

R_y 为 $28.7 \mu\text{m}$ ，略低于磷含量为 11% 的 Ni-P 基体镀金层的粗糙度 (R_a 为 $7.48 \mu\text{m}$ ， R_y 为 $32.3 \mu\text{m}$)。

结合图 2~图 4 可知，镀金层的粗糙度大小与金层外观有一定的关系，即外观良好的镀金层的粗糙度一般较小，而有发红、发黑等不良现象的镀金层的粗糙度较大。置换镀金层的外观、粗糙度在一定程度上代表了底层 Ni-P 基体的腐蚀程度。置换镀金时伴随着金

离子在 Ni-P 基体还原沉积，Ni-P 基体会发生氧化、腐蚀。而 Ni-P 基体表面活性是否均匀、过度腐蚀等与镀金温度有很大关系。由于置换镀金为吸热反应，镀液温度升高将有利于置换镀反应进行，金沉积速率增大，也表明对 Ni-P 基体的腐蚀加大^[10]。因而温度过高，就会对镍的微观表面结构造成较大的影响，易导致镍局部区域过度腐蚀，导致金镀层发红、发黑。

综上可知，在相同温度下，Ni-P 基体中磷含量越高，其耐腐蚀性越好，所得镀金层外观越好，金层粗糙度越小。而磷含量越低，镀层性能受温度的影响则越明显。

2.3 电极电势-时间曲线

在化学镀 Ni-P 基体上置换镀金时，电极电势通常会发生明显变化，这种变化与电极表面状态变化有关。当将化学镀 Ni-P 电极浸入置换镀金液后发生置换反应，镍表面逐渐被新生成的金膜覆盖，导致电极电势正向移动；平台电位越正，表明金层覆盖度越大。为了进一步分析温度变化对电极电势的影响，研究了在 3 种磷含量的 Ni-P 合金基体上置换镀金时电极电势随时间的变化情况，结果如图 6 所示。

由图 6a~图 6c 可以看出，3 种不同磷含量的 Ni-P 基体置换镀金，电极电势随时间变化趋势均相同，即镀金时间增长，电极电势逐渐升高，最后基本达到一稳定电势（平台电位）。此外，由图 6 还可知，当置换镀金温度由 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，平台电位也随之变正，并在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 达到最大值。这说明随着镀金温度的升高，镀金层覆盖度越来越大，即升高温度能够使化学镀镍层表面的金层更为致密，孔隙减少。在温度为 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ，磷含量为 11% 时平台电位最高，约为 -0.534 V 。当镀金液温度继续升高（如 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ），由于镍层被过度腐蚀，金层孔隙增加，故其平台电位有所降低，磷含量为 4% 的 Ni-P 合金上置换镀金表现更为明显。

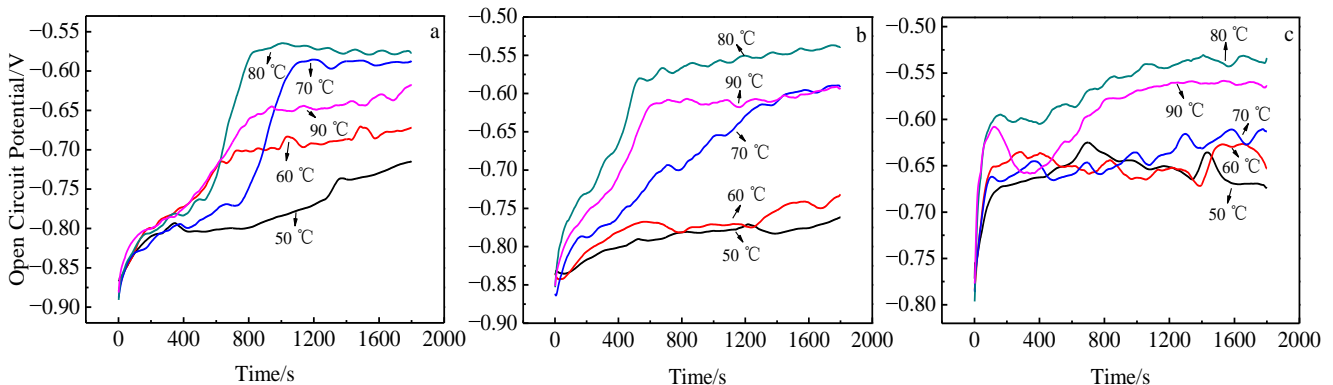


图 6 不同温度下化学镀 3 种磷含量 Ni-P 基体置换镀金电极电势-时间曲线的关系

Fig.6 Open circuit potential-time curves for immersion gold on electroless Ni-P substrates with different P content at different temperatures: (a) 4% P, (b) 9% P, and (c) 11% P

此外,从图 6 可知,镀金初始瞬间的开路电极电势均较低,其中磷含量较低,如 4% 的 Ni-P 合金基体的电势最低(约为 -0.890 V),而磷含量较高,如 11% 的 Ni-P 合金基体的电势最高(约为 -0.794 V)。由于置换反应是以活泼金属与不活泼金属之间的电势差为驱动力,因此可知在磷含量较低的 Ni-P 合金基体置换镀金时,其反应活性最高;而磷含量较高的 Ni-P 合金反应活性最低。表明磷含量较低的 Ni-P 基体置换镀金初始沉积速率相对较高, Ni-P 合金基体被腐蚀速率也较高,与图 1 结果一致。

3 结 论

1) 在磷含量不同的 Ni-P 合金置换镀金时,镀金速率及电极电势随时间变化的规律基本相似。在同一温度下镀金时, Ni-P 合金基体中磷含量越高,电极电势越高,初始沉积速率越低。

2) 温度对置换镀金过程的影响较为复杂。在 50~80 °C 时,升高温度,镀金层粗糙度变小,电极电势变正;而当温度为 90 °C 时,镀层粗糙度明显变大,电极电势也变负。

3) 镀金层的粗糙度大小与金层外观有一定的关系,即外观良好的镀金层的粗糙度一般较小。在所考察的温度范围内, Ni-P 基体中的磷含量越高,所得镀金层粗糙度越小,镀金层外观也明显变好。置换镀金层的外观、粗糙度在一定程度上代表了基体 Ni-P 合金

的腐蚀程度。

参考文献 References

- [1] Sharma R K, Kaneriy R, Patel Sandeep *et al.* *Microelectronic Engineering*[J], 2013, 108: 45
- [2] Yang Weisheng(杨维生). *New Chemical Materials*(化工新型材料)[J], 2002, 30(2): 24
- [3] Kim S, Kim J, Yoo S *et al.* *Curr Appl Phys*[J], 2013, 13 (S2): 103
- [4] Kuo C, Hua H, Chan H *et al.* *Microelectron Reliab*[J], 2013, 53 (12): 2012
- [5] Liu Haiping(刘海萍), Li Ning(李 宁), Bi Sifu(毕四富). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(6): 1087
- [6] Kim K H, Yu Jin, Kim J H. *Scripta Materialia*[J], 2010, 63(5): 508
- [7] Yong S W, Sung S P, Jinuk L W *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2010, 257(1): 56
- [8] Zhang Ruihong, Zhao Ran, Guo Fu *et al.* *Microelectronics Reliability*[J], 2009, 49(3): 303
- [9] Liu Haiping(刘海萍), Li Zheng(李 正), Bi Sifu(毕四富) *et al.* *Journal of Fudan University, Natural Science*(复旦学报自然科学版), 2012, 51(2): 196
- [10] Liu Haiping, Li Ning, Bi Sifu *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2007, 154(12) : D662

Effect of Temperature on the Immersion Gold Process Based on Electroless Ni-P Alloy Substrate

Liu Haiping, Bi Sifu, Wang Chunyu, Wang Yao, Cao Lixin

(Harbin Institute of Technology, Weihai 264209, China)

Abstract: The immersion gold process based on electroless Ni-P alloy substrate with different P contents (4wt%, 9wt% and 11wt%) was investigated by X-ray fluorescence spectrometer, atomic force microscopy and open circuit potential measurement and analysis. The effects of temperature on the gold deposition process were also discussed. The results show that the deposition rate, surface roughness and electrode potential are changed during the immersion gold process. At the same temperature, a higher P content often leads to a high electrode potential and a low initial deposition rate. However, the effect of temperature on immersion gold is relatively complex. In the range of 50~80 °C, increasing the temperature results in a positive potential and a better surface morphology of the gold coating with a smaller surface roughness, while a more negative potential and a bigger surface roughness are obtained at a higher temperature (90 °C).

Key words: electroless Ni-P alloy; P content; immersion gold; temperature

Corresponding author: Liu Haiping, Ph. D., Associate Professor, School of Marine Science and Technology, Harbin Institute of Technology, Weihai 264209, P. R. China, Tel: 0086-631-5687230, E-mail: hpliuhit@126.com