

Study on Process and Application of Electrodeposited Non-Bright Tin Coatings

Qing Feng, Sheng Feng, Wen-bo Yang, Ping-sheng Tang

Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research Huatai Co., Ltd. Xi'an, China

Email: fengqing0715@126.com

Abstract: The effects of various factors concentration of non-bright tin electroplating in methanesulfonic acid on the electroplating quality were discussed. The optimal conditions of methanesulfonic acid electroplating tin process were study. The thickness, composition of the tin surface and solderability of the samples were studied using SEM, electrical impedance spectroscopy, and solderability test, respectively. The test results show that tin deposit was compact, flat and no tin whiskers growth was found. Tin coating containing 99.5wt% tin has been obtained. When the thickness of deposit was between 7 to 16 μm , the tin deposit has good solderability. Heat treatment has a large effect on the solderability of tin deposit.

Keywords: Methanesulfonic acid; Electroplating Tin; Process; Functional test

电沉积亚光纯锡镀层工艺及应用研究

冯庆, 冯生, 杨文波, 唐平生

西北有色金属研究院华泰公司, 西安, 中国, 710016

Email: fengqing0715@126.com

摘要: 通过镀液各组分浓度对表面镀层状态影响的探讨, 在最佳工艺参数条件下, 采用 SEM, X-射线荧光镀层厚度测试, 能谱及可焊性测试对样品镀锡层的厚度, 表面成份及镀层的可焊性进行了表征。结果表明, 镀锡层致密, 表面平整, 无锡须形成; 镀层中锡的质量分数为 99.5%。锡层的厚度在 7~16 μm 范围内, 样品具有良好的可焊性, 但热处理对镀层可焊性影响较大。

关键词: 甲基磺酸; 电镀锡; 工艺; 性能测试

1 引言

锡铅合金作为可焊性镀层已经有多年历史, 其显著优点是降低焊接时的熔点及防止锡须的生成, 但铅毒性大, 不可降解, 对环境及人体健康有潜在的威胁^[1-3]。欧洲议会和欧盟理事会批准通过的 WEEE(关于电子电气废弃物的指令案)和 RoHS(关于在电子电气设备中禁止使用某些有害物质的指令案)明确规定 2006 年 7 月 1 日起在国际市场上销售的电子产品中禁止使用含铅物质和日本制定了无铅化的进程, 无铅化技术的开发与应用得到进一步激发, 因此, 无铅可焊镀层的开发是电子行业绿色生产的根本。近年来, 人们提出了 Sn-Cu、Sn-Ag、Sn-Bi^[4,5]、Sn-Zn 等二元合金或者三元合金作为替代 Sn-Pb 的可焊性镀层^[6,7], 但这些二元或三元合金镀层在仍存在可焊性差, 易形成锡须等问题^[8-10], 目前, 均处于实验生产阶段, 尚没

有一种公认的合金镀层可作为替代 Sn-Pb 的可焊性镀层。另外, 在纯锡镀层中, 光亮锡镀层中含有很多的有机杂质, 焊接性不好^[11]。

本文针对目前电子产品存在可焊性差和锡须易形成的问题, 采用甲基磺酸盐电镀亚光锡的方法, 控制镀层中有机杂质的含量, 重点对甲基磺酸盐体系镀液中甲基磺酸, 亚锡离子浓度、加剂含量、温度及电流密度等因素对镀层表面及性能影响, 通过工艺优化, 热处理等方法来抑制锡须的生长, 并对用 SEM, 镀层厚度测试仪和可焊性测试仪对镀层的厚度, 表面形貌及成分等进行表征和可焊性测试, 寻求了具有良好焊接性的最佳工艺参数。

2 试验方法

2.1 主要原料与仪器

甲基磺酸亚锡, $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, 含 Sn^{2+} 约 300g/L;
甲基磺酸, $(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})$ 70%水溶液, 约 945g/L; 镀
锡添加剂, BSn-2004。

JSM-6460(日本)钨灯丝扫描电子显微镜
FISCHERScope(德国)X-射线荧光镀层厚度测试仪,
SAT-5100(日本)可焊性测试仪

2.2 工艺流程

除油—水洗—酸洗—水洗—去离子水洗—镀锡—
水洗—中和—水洗—保护剂—水洗—烘干

2.3 可焊性测试

可焊性测试(采用润湿称量法), 测试条件为温度
245℃, 深度 2.0mm, 速度为 3mm/s。其中焊剂为质量
分数为 25%的松香异丙醇, 呈中性; 焊料为质量分
数为 63%的锡和 37%的铅的锡铅合金。冷却后以全部被
润湿的试样的最短时间, 评定镀层的可焊性, 一般以
润湿时间小于 2 s 为佳; 2~3s 为较好; 3~4s 为一般;
≥4 s 为较差^[12]。测试原理如图 1 所示。

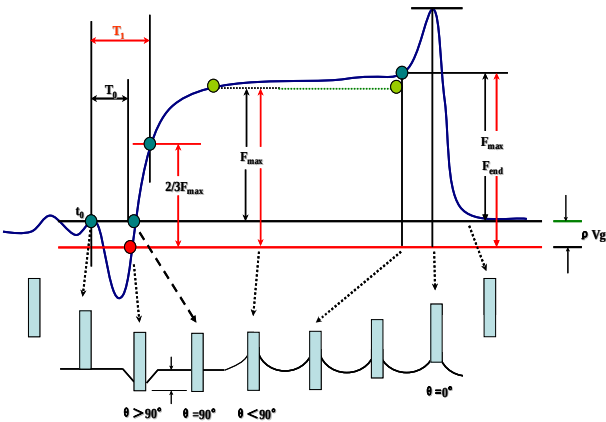


图 1 润湿曲线

Fig.1 The wetting balance cure

3 结果与讨论

3.1 电镀液组分浓度对表面状态的影响

3.1.1 甲基磺酸

表 1 甲基磺酸浓度对样件表面状态的影响

Table 1 Effect of surface appearance on concentration of MSA

甲基磺酸浓度 (g/L)	表面状态
100	发暗

120	发暗、发花
150	部分发花, 部分亚光
180	亚光
200	亚光
220	亚光, 但表面较为粗糙

电镀温度为 20℃, 时间为 10min, 电流密度为
1A/cm², 16g/L Sn^{2+} , 25ml/L BSn-2004 条件下, 不同
甲基磺酸浓度的样件表面状态如表 1 所示。

试验表明, 适当增加甲基磺酸浓度, 可以提高镀
液的分散力, 拓宽电流密度的范围, 但如果甲基磺酸
浓度过高, 会造成阴极析氢, 降低阴极的电流效率,
因此工艺中甲基磺酸一般控制在 180~200g/L。

3.1.2 亚锡离子

Sn^{2+} 是镀液的主盐, 它主要是由甲基磺酸亚锡和
阳极的溶解提供。

电镀温度为 20℃, 时间为 10min, 电流密度为
1A/cm², 190g/L 甲基磺酸亚锡, 25ml/L BSn-2004 条
件下, 不同 Sn^{2+} 浓度的样件表面状态如表 2 所示。

表 2 亚锡离子浓度对样件表面状态的影响
Table 2 Effect of surface appearance on concentration of Sn^{2+}

Sn^{2+} 浓度 (g/L)	表面状态
10	发暗
12	发暗、发花
15	部分发花, 部分亚光
16	亚光
18	亚光
20	亚光, 但表面较为粗糙

试验表明, 提高镀液中 Sn^{2+} 浓度, 可拓宽电流密
度范围, 但当 Sn^{2+} 超过 18 g/L 时, 镀液的分散能力下
降; 降低镀液中的 Sn^{2+} 浓度, 镀液的覆盖能力增加,
但当 Sn^{2+} 的浓度低于 12 g/L 时, 高电流密度区发暗,
析氢加大, 电流效率降低。因此工艺中 Sn^{2+} 一般控制
在 12~18 g/L。

3.1.3 添加剂

电镀温度为 20℃, 时间为 10min, 电流密度为
1A/cm², 190g/L 甲基磺酸亚锡, 16g/L Sn^{2+} 条件下, 在
镀液中添加 10, 20, 30, 50, 80ml 的添加剂, 样品
表面都是亚光状态。添加镀锡添加剂能增强镀液的稳
定性, 提高镀液的阴极极化作用, 改善镀层的分散能
力和覆盖能力。

3.1.4 温度

电镀时间为 10min, 电流密度为 $1\text{A}/\text{cm}^2$, $190\text{g}/\text{L}$ 甲基磺酸亚锡, $16\text{g}/\text{L}\text{Sn}^{2+}$, $25\text{ml}/\text{L}$ BSn-2004 条件下, 不同温度的样件表面状态如表 3 所示。

表 3 镀液温度对样件表面状态的影响

Table 3 Effect of surface appearance on temperature

温度($^{\circ}\text{C}$)	表面状态
5	发暗
10	发暗、发花
15	亚光, 部分发花
20	亚光
25	亚光
30	部分漏镀

从表 3 中可以看出, 当温度高于 25°C , 容易出现漏镀, 同时溶液的稳定性也受到一定影响; 降低镀液温度, 可提高镀液的稳定性和覆盖能力; 但如果温度 15°C , 镀液的分散能力和可操作电流密度范围降低, 容易发暗, 发花。因此, 温度应控制在 $15\sim 25^{\circ}\text{C}$ 。

3.2 电流密度对镀锡层厚度的影响

电流密度是影响合金镀层中各金属含量、镀层性能、氢过电位及电耗的重要因素之一。

在 20°C , 电镀时间为 10min 下, 镀槽中镀液的浓度保持不变, 镀层厚度与电流密度的关系曲线见图 2。

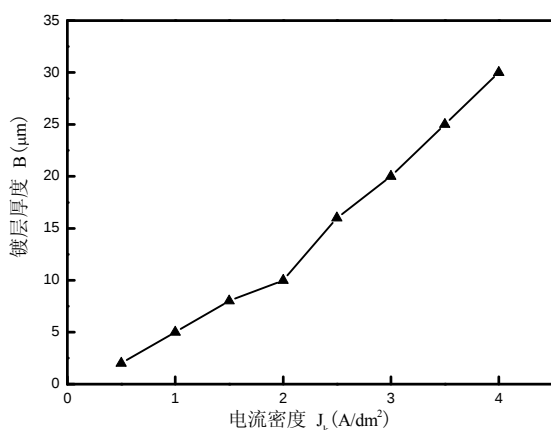


图 2 电流密度对镀层厚度的影响

Fig.2 Effect of current density on the deposit thickness

从图 2 中可以看出, 随着阴极电流密度的增加, 阴极极化增加, 镀层厚度也随之增加, 电流密度与镀层厚度基本呈线性关系。当电流密度低于 $0.5\text{A}/\text{dm}^2$

时, 阴极极化作用较小, 镀层结晶粗糙, 光亮度低。当电流密度高于 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 时, 沉积速率加快, 阴极区 H^+ 放电速率加快, 阴极附近金属离子减少, 氢气大量析出, 易产生条纹, 使镀层发黑, 并导致工件粗糙。

3.3 镀锡层的 SEM 分析

采用上述试验的最佳工艺参数, 电镀温度为 20°C , 时间为 10min, 电流密度为 $1\text{A}/\text{cm}^2$, $190\text{g}/\text{L}$ 甲基磺酸亚锡, $16\text{g}/\text{L}\text{Sn}^{2+}$, $25\text{ml}/\text{L}$ BSn-2004 条件下, 电镀亚光锡的表面形貌如图 3 所示。

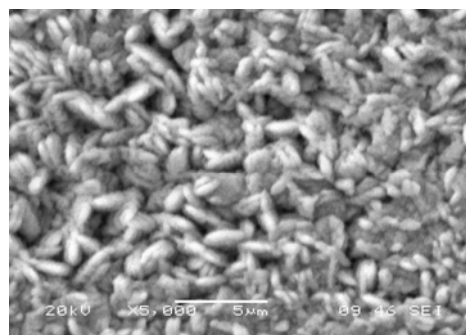
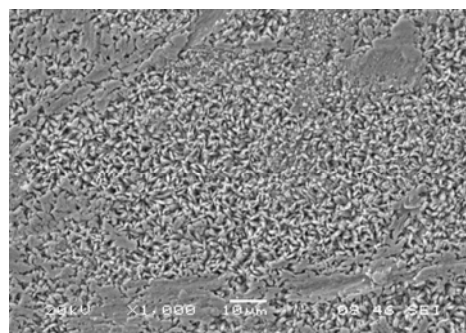


图 3 镀锡层的表面形貌

Fig.3 SEM photo of electroplate Tin

图 3 中可以看出, 镀锡层表面整平光滑, 无锡须形成, 晶粒大小均匀致密, 约为 $1\sim 2\mu\text{m}$ 。这是由于最佳的工艺条件下, 金属的沉积速度缓慢, 晶粒结晶细小, 使镀层表面整平光滑致密。

3.4 镀锡层的能谱分析

通过电子能谱对镀层表面(图 4)的成分分析结果见图 5 和表 4。

从图 5 和表 4 中可以看出, 镀层中锡的质量分数为 99.50%, 含有微量的 C 元素, 说明镀层中纯锡的含量很高, 微量的 C 元素可能是镀液中有机添加剂带入

的杂质。

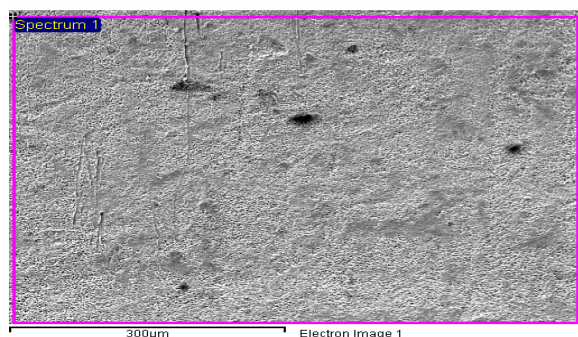


图4 镀锡层的表面 SEM 图
Fig.4 SEM photo of electroplate Tin

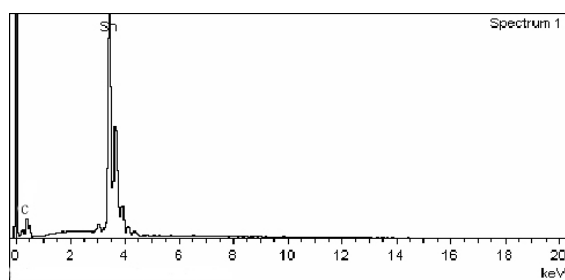


图5 镀锡层表面 EDS 谱图
Fig.5 EDS of electroplate Tin

表4 镀锡层成份分析
Table 4 Component analysis of tin deposit

Element	Weight%	Atomic%
C	0.50	1.12
Sn	99.50	98.88

3.5 热处理对可焊性的影响

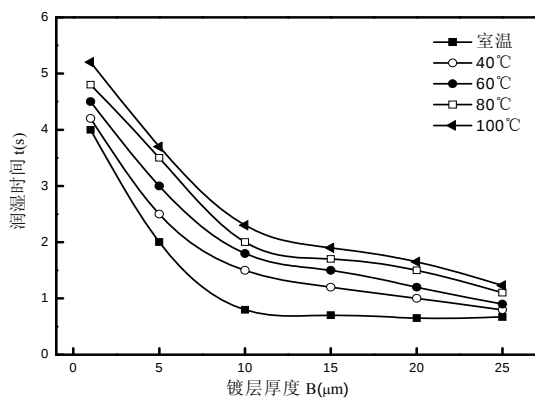


图6 热处理温度对镀层可焊性的影响

Fig.6 Effect of temperature of heat treatment on solderability

热处理温度对锡镀层可焊性的影响非常大，热处理温度对镀层可焊性影响见图6。

从图6中可以看出，镀锡层经过40℃、60℃、80℃和100℃热处理1h后，与常温下相比较，镀层的可焊性明显下降，而且热处理温度越高，镀层表面氧化物增加的就越多，可焊性下降的就越快。而且镀锡层越薄，表面就越容易被氧化，表面生成的氧化物越厚，镀层润湿时间越长，其可焊性就越差。

3.6 镀锡层厚度对可焊性的影响

在相同工艺条件下，厚度不同的镀锡层可焊性测试结果如图7所示。

从图7中可以看出，镀层的可焊性随着镀层厚度的增加而增加，当镀层厚度小于5μm时，因为镀层太薄，再加上表面生成的氧化物层的影响，可焊性较差，无法达到焊接要求；但随着镀层厚度的增加，上述的影响会逐渐减少，故润湿时间降低，镀层的可焊性不断提高。所以只有镀层达到一定的厚度时，才能保证镀锡层良好的可焊性。一般来说，在没有表面氧化膜的前提下，镀锡层厚度为7~16μm，就基本能达到可焊性的要求[12]。

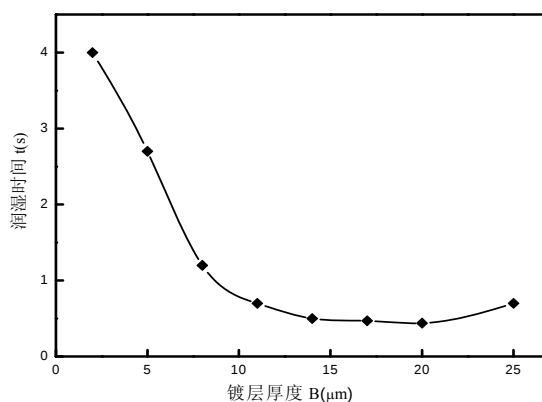


图7 镀层厚度对可焊性的影响
Fig.7 Effect of deposit thickness on the solderability

4 结论

(1) 电镀液各组分浓度为：甲基磺酸(180~200g/L)，甲基磺酸亚锡(16~18 g/L)，添加剂(10~80ml/L)，温度为20~25℃，电流密度为0.5~2A/cm²时具有最佳的电镀效果；

(2) SEM 分析表明，镀层表面纯锡晶粒大小均

匀, 致密, 通过 EDS 分析, 镀层表面成分中锡含量达到 99.5%。

(3) 热处理温度对焊接性能影响较大, 热处理温度越低, 可焊性越好, 且当镀层厚度为 7~16 μm 时, 具有最佳的焊接性。

References (参考文献)

- [1] Wang Airon, Jing Ruijun, Yuan Xinhua. Study on Technology of Bright Sn-Pd Acid Alloy Electroplating in Methanesulfonic Acid [J]. *Surface Technology*, 2003, 32(3): 55-56 (Ch).
- 王爱荣, 荆瑞俊, 元新华. 甲磺酸盐光亮镀锡铅合金工艺研究[J], 表面技术, 2003, 32(3): 55-56.
- [2] Zhan, Abs J A, Chen C H, et al. An alternative surface finish for tin-lead solders [J]. *Plating & Surface Finishing*, 1998, 85(6): 105-107.
- [3] Lu Jinlong. SMD Solderable Electroplating for Tin and Tin-Lead alloy [J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2004, 24(1): 12-15 (Ch).
- 陆金龙. SMD 可焊性电镀锡及锡铅合金[J], 电镀与环保, 2004, 24(1): 12-15.
- [4] Ren Qing. Tin Bismuth Alloy Electroplating Technology [J]. *Plating and Finishing*, 2000, 22(2): 24-25 (Ch).
- 任清. 电镀锡-铋合金工艺[J], 电镀与精饰, 2000, 22(2): 24-25.
- [5] Wilson H P. Bismuth composition, method of electroplating a tin-bismuth alloy and electroplating bath therefore [P]. US Pat: 4331518, 1982-05-25.
- [6] Kondo T, Obata K, Takeuchi T. Bright Tin-Silver Alloy Electrodeposition from an Organic Sulfonate Bath Containing Pyrophosphate, Iodide & Triethanolamine as Chelating agents[J]. *Plating & Surface Finishing*, 1998, 96(2): 51-57.
- [7] Xu Ruidong, Wang Junli, et al. Study status and prospect of tin alloys depositing process [J]. *Electroplating & Finishing*, 2003, 22(3): 44-46 (Ch).
- 徐瑞东, 王军丽等. 锡合金镀层工艺的研究现状与展望[J], 电镀与涂饰, 2003, 22(3): 44-46.
- [8] George T, Sheng T. Tin whiskers studied by focused ion beam imaging and transmission electron microscopy [J]. *J Appl Phys*, 2002, 91(1): 64-69.
- [9] Wang Xianfeng, He Yanfeng. Research progress of growth mechanism of tin whisker [J]. *Electroplating & Finishing*, 2005, 24(8): 49-51 (Ch).
- 王先锋, 贺岩峰. 锡须生长机理的研究进展[J], 电镀与涂饰, 2005, 24(8): 49-51.
- [10] He Yanfeng, Zhao Huiran, Sun Jiangyan. Reasons for whisker forming and solutions for controlling whisker of lead-free pure tin electroplating [J]. *Electroplating & Finishing*, 2005, 24(3): 44-46 (Ch).
- 贺岩峰, 赵会然, 孙江燕. 无铅纯锡电镀晶须产生的原因和控制对策[J], 电镀与涂饰, 2005, 24(3): 44-46.
- [11] He Zuoming, Zeng Lingcai, Zhang Chengke. Process and production in practice of bright sulfate Sn plating [J]. *Electroplating & Finishing*, 2004, 23(2): 49-52 (Ch).
- 何祚明, 曾领才, 张承科. 光亮硫酸盐镀锡工艺及生产实践[J], 电镀与涂饰, 2004, 23(2): 49-52.
- [12] Duan Ruifang. Studies on Solderability of Tin and Tin Alloy Coatings [J]. *Plating and Finishing*(电镀与精饰), 1997, 19(4): 4-12 (Ch).
- 庄瑞舫. 锡及锡合金镀层的可焊性研究 [J], 电镀与精饰, 1997, 19(4): 4-12.