

文章编号: 1001- 227X(2002) 03- 0001- 05

电沉积无铅可焊性锡铋合金的研究

牛振江¹, 吴杰², 吴廷华³, 姚士冰², 周绍民²

(1. 浙江师范大学 物理化学研究所, 浙江 金华 321004; 2. 厦门大学 化学系, 福建 厦门 361005; 3. 浙江师范大学 生命与环境科学学院, 浙江 金华 321004)

摘要: 提出了一种酸性锡铋合金电沉积工艺。研究了镀液中硫酸铋含量和电流密度对镀层铋含量、电流效率及镀层表面形貌的影响。另外, 通过循环伏安曲线的测量研究了锡铋合金的电沉积过程, 结果表明, 镀层铋含量随硫酸铋含量的增大而增大, 铋在 -0.3 V 时开始析出, 当电位达到 -0.6 V 时, 锡和铋共同沉积。

关键词: 锡铋合金; 电沉积; 无铅; 可焊性

中图分类号: TQ 153. 2

文献标识码: A

Study of solderable lead free tin- bismuth alloy electrodeposition

NIU Zhen- jiang¹, WU Jie², WU Ting- hua³, YAO Shi- bing², ZHOU Shao- min²

(1. Inst. of Physical Chemistry, Zhejiang Normal Univ., Jinhua 321004, China; 2. Chemical Dept., Xiamen Univ., Xiamen 361005, China; 3. Inst. of Life and Environment Sciences, Zhejiang Normal Univ., Jinhua 321004, China)

Abstract: A process for acid lead free tin- bismuth alloy electrodeposition was advanced. The effect of bismuth sulfate content in plating bath and current density on current efficiency, bismuth content and morphology of obtained tin- bismuth alloy was studied. In addition, electrochemical behavior of tin- bismuth alloy deposition was studied by cyclic voltammetry. The results show that bismuth content in the obtained alloy deposit increases with the increase of bismuth sulfate in plating bath, bismuth starts to deposit at -0.3 volt , and codeposits with tin when potential moves negatively to -0.6 volt .

Keywords: tin- bismuth alloy; electrodeposition; lead free; solderability

1 前言

为了适应绿色生产的时代要求和挑战, 能够替代可焊性 Sn- Pb 合金的无铅合金镀层已成为电子工业的一个焦点。目前, 国内

外研究的无铅可焊性镀层主要有 Sn- Bi^[1- 4], Sn- Ag^[5, 6] 等二元合金。本文研究 Sn- Bi 合金电沉积的工艺条件和 Sn- Bi 共沉积的电极过程。

2 实验

2.1 赫尔槽试验

基础镀液组成为: SnSO₄ 50~ 60 g/L, Bi₂(SO₄)₃ 0.5~ 2.0 g/L, H₂SO₄ 50 ml/L, 稳定剂

收稿日期: 2002- 02- 07

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(E 0050004)

作者简介: 牛振江(1959-), 男, 博士, 副教授, 主要从事电沉积及相关领域的研究。

0.5 mL/L, Bi^{3+} 络合剂 10.0 g/L, OP21 0.5~5.0 mL/L。赫尔槽实验采用 250 mL 溶液 (276 mL 槽), 以 1 A 的电流沉积 5 min, 阴极为紫铜片 (99.99%), 阳极为锡板, 沉积温度为 40℃。

2.2 镀层成分分析

用碘量法测得 Sn 的含量, 再以差减求得 Bi 的含量。同时在 X- 光子能谱分析中, 根据 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 和 $\text{Bi}4f_{7/2}$ 的谱峰面积, Sn 和 Bi 的灵敏度因子也可得到合金的组成, 两种方法得到的结果基本一致。

2.3 电流效率的测量

通过沉积层的质量和组成, 根据 Sn 和 Bi 的电化学当量 (分别为 0.615 和 0.433 mg/A·s) 换算得到。

2.4 电化学测试

电化学实验在美国 CH Instrument 公司的 CHI 660 电化学综合测试系统上进行, 研究电极为玻碳电极 ($d = 0.5 \text{ cm}$)。辅助电极为 Pt 片, 参比电极采用饱和甘汞电极 (SCE), 实验前, 玻碳电极用 06# 金相砂纸打磨至光亮, 用三次蒸馏水清洗干净。电化学测试的溶液组成除 SnSO_4 外与电沉积试验相同, SnSO_4 的浓度为镀液的五分之一。溶液均用分析纯试剂和三次蒸馏水配制。

2.5 镀层表面形貌分析

通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察沉积层的表面形貌, 所用仪器为 S- 520 扫描电子显微镜 (日本日立公司), 加速电压为 15 kV。

3 结果与讨论

3.1 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度对合金共沉积的影响

3.1.1 赫尔槽试验

赫尔槽试验结果见图 1。

随着 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 含量的升高, 低端无沉积的范围稍有扩大, 但高端的烧焦区也有所减小。总的来看, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 的含量对赫尔槽

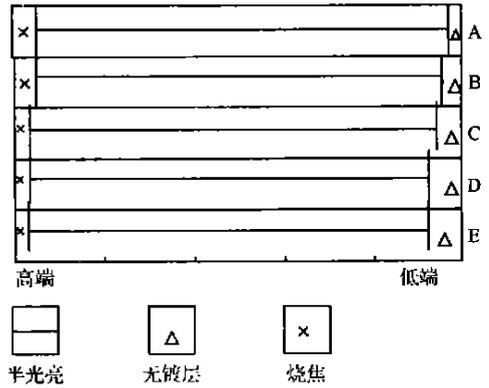


图 1 赫尔槽实验结果

基础镀液组成: SnSO_4 52.0 g/L, H_2SO_4 50.0 mL/L, 稳定剂 0.5 mL/L, Bi^{3+} 络合剂 10.0 g/L, OP21 5.0 mL/L。 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 含量: A: 0; B: 0.5; C: 1.0; D: 1.5; E: 2.0 g/L

试验的影响不大。常用的西夫碱型镀锡光亮剂对电沉积 Sn- Bi 合金没有明显的作用, 所得镀层都是半光亮, 需要寻找对 Sn- Bi 合金有效的新型光亮剂。

3.1.2 镀液中 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 含量对镀层 Bi 含量的影响

沉积层的 Bi 含量与镀液中 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度的关系见图 2。

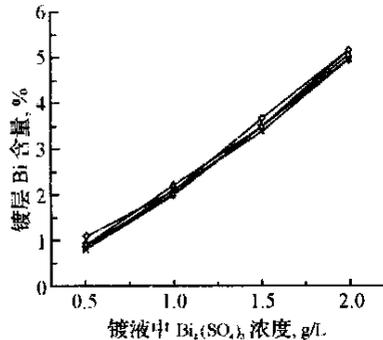


图 2 镀液中 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度对镀层 Bi 含量的影响

—○— 10 mA·cm⁻² —△— 20 mA·cm⁻²
—□— 30 mA·cm⁻² —x— 40 mA·cm⁻²
—*— 50 mA·cm⁻²

由图 2 可见, 镀层含 Bi 量主要取决于镀液中的 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 的浓度, 随着 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度由 0.5 上升到 2.0 g/L, 镀层中的 Bi 含量由 0.9% 增加到 5.1%。

3.1.3 镀液中 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 含量对电流效率的影响

在溶液中含有不同浓度的 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 时, 阴极电流效率随电流密度变化的情况见图3。

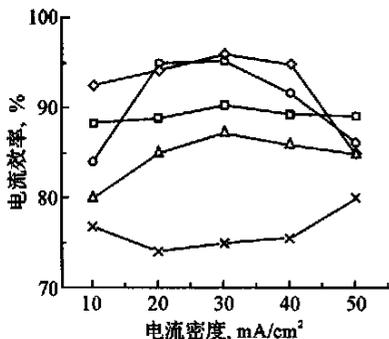


图3 不同 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度时电流密度对阴极电流效率的影响

—□— $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.0 g/L —○— $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.5 g/L
 —◇— $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 1.0 g/L —△— $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 1.5 g/L
 —×— $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 2.0 g/L

由图3可见, 在 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度低于 2.0 g/L 时, 电流效率基本上在 80% ~ 95% 之间, 而 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度为 2.0 g/L 时, 阴极电流效率都降低, 只有 75% ~ 80%。

3.1.4 镀液中 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 含量对镀层表面形貌的影响

图4给出了在 3.0 A/dm² 的电流密度下, 溶液中 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度改变时, 镀层表面形貌的变化。

由图4可见, Sn-Bi 合金的表面形貌与纯锡的不同, 纯锡的表面是柱形生长的颗粒, 而 Sn-Bi 合金则是无规则颗粒构成的山脊状形貌, 晶粒随溶液中 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度增加而有所减小。

3.2 电流密度对合金共沉积的影响

电流密度对 Sn-Bi 合金沉积电流效率的影响, 在 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度低于 2.0 g/L 时, 随电流密度的增加, 电流效率一般先增大后减小, 但在 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度为 2.0 g/L 的镀液中, 电流效率却先降低后又有所增加(见图3)。镀层的 Bi 含量随电流密度的变化并不大(参见图2)。这主要与 Sn-Bi 共沉积时的电极过程有关, 将在后面结合循环伏安曲线进行讨论。

图5是固定 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度为 1.5 g/L, 在不同电流密度下得到的镀层表面的 SEM 形貌。

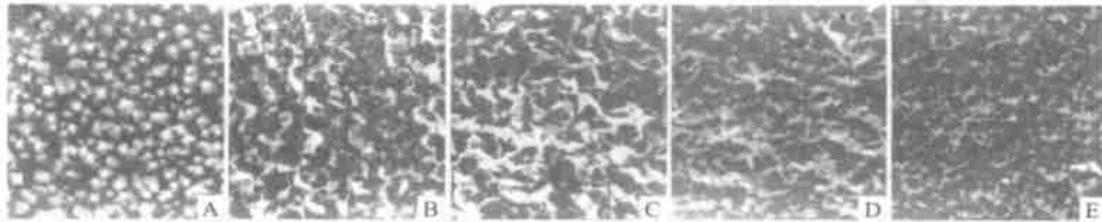


图4 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度对电沉积 Sn-Bi 合金表面 SEM 形貌的影响。

基础镀液组成同图1, 电流 3.0 A/dm², $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度: A 0; B 0.5; C 1.0; D 1.5; E 2.0 g/L。

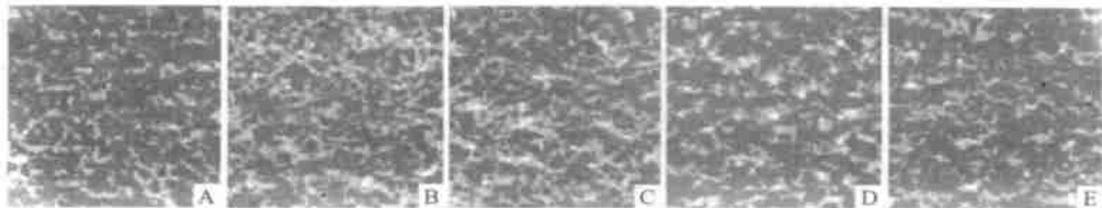


图5 电流密度对电沉积 Sn-Bi 合金表面 SEM 形貌的影响

基础镀液组成同图1, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度: 1.5 g/L, 电流密度: A 1.0; B 2.0; C 3.0; D 4.0; E 5.0 A/dm²。

由图 5 可见, 镀层表面的颗粒大小虽有一些变化, 但主要特征基本相同。结合图 4 和 5 的结果, 可以认为本文实验条件下, 电流密度和镀液中 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度对 Sn-Bi 合金镀层表面形貌的特征没有本质上的影响。

3.3 Sn-Bi 共沉积的电化学研究

图 6 C 是含 10 g/L SnSO_4 、2.0 g/L $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 、50 mL/L H_2SO_4 和 OP21 5 mL/L 的溶液中, 在玻碳电极上的循环伏安曲线, 对比相同浓度的 Bi 和 Sn 单独沉积的循环伏安曲线(图 6 A 和 B), $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 在电位达到 -0.38 V 时开始还原沉积, 相应的纯金属铋沉积层在阳极回扫到 -0.38 V 时开始溶出。 Sn^{2+} 到 -0.6 V 的电位下才开始还原析出, 回扫时纯 Sn 镀层在 -0.53 V 时开始溶出。当溶液中同时含有 SnSO_4 和 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 时, 铋离子的沉积电位为 -0.3 V, 比 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 单独沉积的电位正移了约 80 mV, 显示溶液中共存的 Sn^{2+} 离子有利于 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 的电极还原。而锡离子仍在 -0.6 V 时开始沉积, 但阴极电流上升很快, 这可能是因为在 Sn 开始沉积之前, 电极表面已有一层新沉积的金属 Bi 膜, 为 Sn^{2+} 在电极上的放电和沉积提供了较多的活性位置。Sn 和 Bi 沉积的共同特点是当增大阴极极化时, 都会出现阴极极限电流, 显示在较负的电位下, 二者的沉积都由扩散控制。因此, 在 Sn 和 Bi 共沉积的条件下, Sn 和 Bi 的沉积已处于扩散控制, 镀层的组成受电流密度的影响较小。因此镀层中的 Bi 含量主要决定于镀液中 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 的浓度。

Sn-Bi 合金共沉积的循环伏安曲线与 Sn 和 Bi 单独沉积的循环伏安曲线的主要差别, 是电位回扫时, 两次阳极溶出过程分别开始于 -0.6 和 -0.2 V, 前一个溶出过程比纯锡的溶出负移了约 70 mV, 而后一个溶出过程相对于纯铋的溶出正移了近 180 mV。这与 Sn-Bi 合金金属固相部分互溶的合金体系是相对应的。即开始于 -0.6 V 的溶出过程是 Bi 固溶于 β -Sn 相, 而开始于 -0.2 V

的是固溶有 Sn 的 Bi 相。测试循环伏安曲线时, 为了能够清楚地看出 Sn-Bi 合金沉积时它们各自的电极行为, 溶液中 Bi/Sn 的质量比例为 1:10, 而电镀溶液中最多仅为 1:25, 因此可以明显看出两种不同合金相的溶出过程。直接在镀液中测试时, 则 Bi 的沉积和溶出都很不明显。现在的结果清楚地揭示出, 电镀 Sn-Bi 时, Bi 和 Sn 基本上是单独沉积的, 且可以形成两种不同的合金相。在合金沉积过程中, Bi 优先析出, Sn 则在已沉积有 Bi 的表面上还原沉积, Sn 与 Bi 共沉积所形成的镀层表面形貌也就和纯锡镀层完全不同。

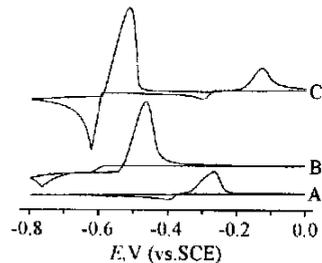


图 6 Bi(A)、Sn(B) 和 Sn-Bi(C) 沉积的循环伏安曲线
A: $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 2.0 g/L, K_2SO_4 45 g/L, H_2SO_4 50 mL/L, 稳定剂 0.5 mL/L, Bi^{3+} 络合剂 10 g/L, OP21 5 mL/L。
B: SnSO_4 10 g/L, H_2SO_4 50 mL/L, 稳定剂 0.5 mL/L, OP21 5 mL/L。
C: SnSO_4 10 g/L, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 2.0 g/L, H_2SO_4 50 mL/L, 稳定剂 0.5 mL/L, Bi^{3+} 络合剂 10 g/L, OP21 5 mL/L。

由于 Sn-Bi 合金共沉积时, Bi 的含量主要取决于镀液中的 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 浓度, 为控制镀层的组成, 就需要严格控制好溶液的组成, 对此尚有需改进之处。如寻找在酸性环境中对 Bi 配位能力更强的络合剂, 以控制 Bi 离子的放电电位和速度。不同 Bi 含量的镀层在结构和表面特性、以及相应的可焊性等方面的变化, 正在进一步的研究之中。

4 结论

①在组成为 SnSO_4 50~60 g/L, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$

0.5~ 2.0 g/L, H₂SO₄ 50 ml/L, 稳定剂 0.5 ml/L, Bi³⁺ 络合剂 10.0 g/L, OP21 0.5~ 5.0 ml/L 的镀液中, 以 1.0~ 5.0 A/dm² 的电流密度, 可以得到含 Bi 1.0%~ 5.0% (质量分数) 的半光亮 Sn-Bi 合金。镀层的含 Bi 量主要取决于溶液中的 Bi₂(SO₄)₃ 浓度。

②Sn-Bi 合金的表面呈现无规则颗粒构成的山脊状形貌。Bi 的析出电位在 -0.3 V 左右, 只有当电位达到 -0.6 V 时, Sn 和 Bi 才共同沉积。当溶液中 Bi/Sn 的质量比例较高时, 可以形成两种不同的合金相。

参考文献:

[1] 庄瑞航. 电镀锡和可焊性锡合金发展概况

[J]. 电镀与涂饰, 2000, 19(2): 38-43.

[2] Saitoh J, Kunishi T, Hamaji Y. Sn-Bi alloy plating bath [P]. GB: 2346620, 2000-08-16.

[3] Cavallotti P L, Sirtori V, Zangri G. Electronic device with high wettability solder pads [P]. US: 6048629, 2000-04-11.

[4] 任清. 电镀锡铋合金[J]. 电镀与精饰, 2000, 22(2): 24-37.

[5] Arai S, Watanabe T. Electrodeposition of Sn-Ag alloy with a non-cyanide bath [J]. Denki Kagaku, 1997, 65(12): 1097-1101.

[6] Kondo T, Obata K, Takeuchi T, et al. Bright tin-silver alloy electrodeposition from an organic sulfonate bath containing pyrophosphate, iodide & triethanolamine as chelating agents [J]. Plat & Surf Finish, 1998, (2): 51-55.

会议消息

关于召开第九届天津市电镀学术年会暨电镀与环保产品展示会的通知

主办单位: 天津市电镀工程学会

为促进天津电镀及环保产品的发展, 兹定于2002年9月份在天津召开第九届天津市电镀学术年会暨电镀与环保产品展示会。年会将邀请国内外专家做专题报告。

本次会议恰逢《电镀与精饰》创刊30年, 天津市电镀工程学会恢复活动25周年, 《电镀与精饰》编辑部与武汉风帆电镀技术有限公司还将对“风帆杯”优秀论文的作者进行颁奖。

热忱欢迎全国各届人士光临并踊跃赐稿和参展。

会议事项:

- 会议报到日期: 2002年9月9日 会期: 9月10日至11日
- 地点: 天津市河东区津塘路79号(天津市职工之家宾馆 电话: 24120544)

参展事项:

- 展位规格: 展位 3 m × 3 m; 展位收费: 2000元/个, 会刊广告(600~ 2000元)
- 展位次序以“先报名, 先付款, 先安排”为原则。

通信地址: 天津市河东区新开路邮局投发部6号信箱(300011)

电话、传真: 022-24410599 E-mail: DDXH@public.tpt.tj.cn

联系人: 俞向洋 赵达均(13002210697)