

PCB 的化学镀锡应用技术

(深圳益源丰电子材料有限公司 518000) 张志祥

摘要 本文阐述 PCB 的绿色表面涂覆的化学镀锡工艺的有关理论和技术, 化学镀锡应用是实现取代热风整平表面涂覆绿色化的最重要的手段之一, 化学镀锡应用也是实现取代内层板棕化和黑化表面涂覆的产品换代升级已成必然之势。

关键词 PCB 化学镀锡 化学镀锡应用技术

Application Technique of Electroless Tin in PCB

Zhang Zhixiang

Abstract The thesis describe theories and technology process of Electroless Tin for environmental equipment on surfaces coating in PCB, it is important means that Application technique of electroless Tin is going to replace Hot Air Solder levelling for environmental equipment on surfaces coating, it has become Inevitable trend which change the on behalf on product grade the ueep that Application technique of Electroless Tin is going to replace Brown Oxide&Black Oxide of inner layer for environmental equipment on surfaces coating.

Key words PCB (Printed Circuit Board) electroless tin (Immersion White Tin) application technique of electroless tin

随着 PCB 表面涂覆工艺、表面安装技术(SMT)、集成电路(IC)技术高速发展和国际环境保护的要求, 对表面涂覆性能和 PCB 制作环境保护要求越来越高, 国际环境保护要求将在 2005 年内实现消除含铅的热风整平表面涂覆工艺, 同时热风整平表面涂覆工艺不能满足 PCB 向高密度、高平整化、更小孔径、更小焊盘进步的要求。因此化学镀锡应用是实现取代热风整平表面涂覆绿色化的最重要的手段之一, 于是公司开发研制 ZX-PS-PS 型化学镀锡专用化学品, 已投入工业生产并产生一定的经济效益, 完全满足 PCB 高平整度、高可焊性等要求和实现取代消除含铅的热风整平表面涂覆工艺。同时化学镀锡也可实现取代内层板棕化和黑化表面涂覆已成必然之势(美亚科技公司已经成功), 化学镀锡工艺操作简单、成本低, 适合规模生产, 垂直、水平式均可实施, 所需设备体积大小论产量而定。

1 化学镀锡开发研究过程

ZX-PS-33 型化学镀锡产品, 化学镀锡专用化

作者简介

张志祥, 现任深圳益源丰电子材料有限公司, 总经理。

学品包括三个品种:

品种 1: 酸性清洁剂 ZX-PS-ACS 有效去除铜材表面指纹、油污及氧化层, 并对小孔化学镀前之活化及感光阻焊绿油显影后残渣(SCUM)去除有可信赖度之效果, 无因清洁原因出现漏镀和渗度现象, 具有粗化铜表面和增加光泽性等特点。

品种 2: 预活化剂 ZX-PS-PAS 进一步有效去除铜表面氧化层及得到活化铜表面, 增加化学镀锡液稳定性。

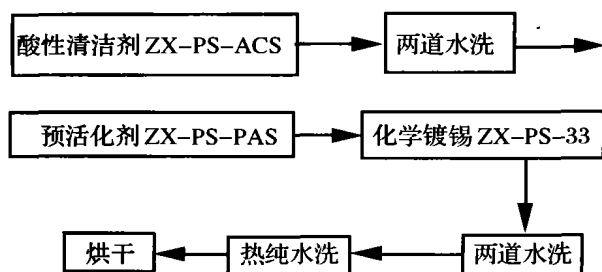
品种 3: 化学镀锡开缸剂 ZX-PS-33 专门为化学镀锡生产线开缸使用原液, 为化学镀锡主剂提供还原剂周而复始的应用。

化学镀锡主剂 ZX-PS-33B 提供 Sn^{2+} , 保持 15-65g/l 范围, 最佳为 40g/l, 为化学镀锡在浸锡层上吸附镀液中的重金属络合物, 对锡离子还原成为金属锡起催化作用, 周而复始的应用。

化学镀锡光亮剂 ZX-PS-33A 提供缓蚀剂, 保持化学镀锡光亮度, 并有效防止锡表面氧化, 加强贮存时间。

2 化学镀锡工艺流程简介

2.1 化学镀锡生产工艺流程



2.2 化学镀锡线使用的设备既可用(图1)垂直式,也可(图2)水平式

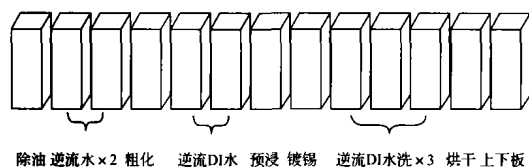


图1 垂直式化学镀锡生产线

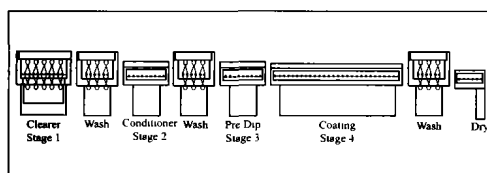


图2 水平式化学镀锡生产线

2.3 化学镀锡生产线工艺流程说明

(1)酸性清洁剂 ZX-PS-ACS: 有效去除铜材表面指纹,油污及氧化层并对小孔化学镀前之活化及感光阻焊绿油显影后残渣(SCUM)去除有可信赖度之效果,无因清洁原因出现漏镀和渗镀现象,具有粗化铜表面和增加光泽性等特点。

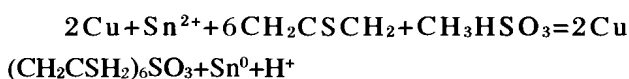
(2)预活化剂 ZX-PS-PAS: 进一步有效去除铜表面氧化层及得到活化铜表面,增加化学镀锡液稳定性。

(3)化学镀锡 ZX-PS: 为化学镀锡生产线在浸锡层上吸附镀液中的重金属络合物,对锡离子还原成为金属锡起催化作用,以便锡离子继续还原成锡。在65℃左右、pH值=1.3、时间:1min~5min内可达到0.6μm~2.2μm厚度厚度的光亮镀锡层。

3 化学镀锡的原理

化学镀锡工艺似于沉铜,沉镍/金工艺,但比后两者简单,它不需要表面的活化处理,是一种通过改变反向电位的置换反应,可以用下面反应式来表示: $2\text{Cu}^0 + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{Cu}^+ + \text{Sn}$

按化学置换反应的原理,上式不成立,因为Cu/Cu⁺的标准电位是+0.52V,而Sn/Sn²⁺的标准电位值是-0.14V,逆反应不发生。因此需要用添加剂改变电位差,通过多次实验且利用所学的理论知识采用硫脲来改变反应的反向电位,Cu/Cu⁺的标准电位是+0.52V降为-0.39V。此沉积到铜上的浸锡不是象常规的置换反应,而是由电位差来驱使的,从而允许反应进行,在浸锡层上吸附镀液中的重金属络合物,对锡离子还原成为金属锡起催化作用,以便锡离子继续还原成锡。同时为了提高镀液的稳定性,采用磺酸甲酯或甲基磺酸可以改进镀液溶解性和稳定性,因而可避免与硫酸盐和氯化物在浸镀时出现不希望的结晶,其反应机理方程式为:



4 化学镀锡线各槽液控制要点及故障的分析的对策

4.1 化学镀锡线各槽液控制要点如表1所示

表1

工序	主要成分	控制范围	最佳范围
酸性清洁剂	ZX-PS-ACS	8~12%	10%
	Cu ²⁺	< 40g/l	< 40g/l
	时间	4~6min	5min
	微蚀速率	0.5~1.5μm/min	0.5μm/min
预活化剂	ZX-PS-PAS	8~12%	10%
	Cu ²⁺	< 20g/l	< 40g/l
	时间	0.5~2min	5min
	温度	20~40℃	30℃
化学镀锡	ZX-PS-33	100%	100%
	PH值	1.0~1.6	1.3
	时间	1~5min	2min
	镀锡速率	0.55~0.65μm/min	0.6μm/min
	温度	55~75℃	65℃
	Sn ²⁺ 含量	15~65g/L	40g/L

4.2 化学镀锡线各槽液故障的分析和对策如表2所示

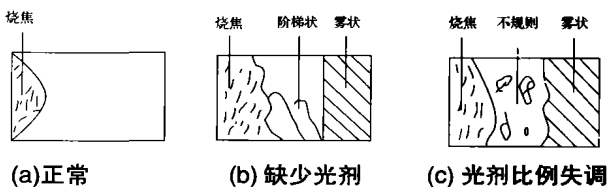


图3

表 2

问题	现象	原因	对策
镀层发雾	出现在大面积焊接面或孔、焊盘且有暗条纹状	① ZX-PS-33A 不够 ② $\text{Sn}^{2+} \leq 20\text{g/L}$ ZX-PS-33B 不够 ③ PH 值 ≤ 1.0 ④ 表面处理不洁	① 添加 ZX-PS-33A ② 添加 ZX-PS-33B ③ 氨水或硫酸调到 1.3 ④ 加强清洁管理: 水破试验 $\geq 18\text{S}$: 酸性清洁剂加强、刷光、退锡水处理
镀层粗糙	多发生在镀铜高电流区孤立焊或线条呈经凹凸状或 ZX-PS-33A 不够	① 一般为镀铜缺少光剂(如图3(b))可做霍尔槽进行判断条件; ② 镀铜光剂比例失调(如图3(c))可做霍尔槽进行判断条件 ③ 稳定剂 ZX-PS-33A 不够	① 添加镀铜光剂(如图3(a))可做霍尔槽进行判断条件 ② 添加镀铜光剂(如图3(a))可做霍尔槽进行判断条件 ③ 补加稳定剂 ZX-PS-33A
孔内发黑	主要小孔发黑	① 摇摆不够 ② 酸性清洁剂处理不够 ③ 润湿剂不够	① 加强摇摆 ② 加强酸性清洁剂处理 ③ 补充 ZX-PS-33A
镀层太薄	主要小孔	润湿剂 ZX-PS-33A 过多而未摇摆, 小孔内溶液得不到更新, 在小孔外形表面张力	调整润湿剂, 加强摇摆

综上所述, 为杜绝化学镀锡工艺的种种问题, 需要做好班组管理工作。

(1) 尤其镀铜工艺, 按要求做好保养铜缸, 实验室及时做好溶液的监测管理, 镀铜时必须严控电流大小, 防止焊垫烧焦。

(2) 另外避免生产线频繁中止及闲置时间过长, 所造成的光剂比例失调引起的各种问题。

(3) 化学镀锡液应用时间长时, 应加强 PCB 铜表面处理管理; 化学镀锡槽液控制范围 $\text{Sn}^{2+}=40\text{g/L}$; pH 值 $=1.3$; 温度 65°C 。若温度 $> 80^\circ\text{C}$, 阻焊油墨被化学镀锡槽液攻击而脱落。

(4) 水质要求: 所有的药水槽配槽均用 DI 水, 预活化前之水洗, 化学镀锡后之水洗均用 DI 水。水质要求电导率 $< \mu\text{s}/\text{cm}$ pH 值 6~8, 且对水质中 Cl^- 、 H^+ 含量每班应测试, 确保化学镀锡层外观亮度均匀性, 特别烘干机吸水棉经常清洗。

检测工具: 水质电导率计、pH 计。

(5) 化学镀锡前必须检查铜表面, 若铜表面无阻焊油墨工序造成固化阻挡层, 就按部就班进行; 若铜表面因阻焊油墨工序造成固化阻挡层, 化学镀锡前进行机械刷光或剥 Sn/Pb 液浸泡处理 30s, 然后进行化学镀锡工序。

5 化学镀锡层厚度的控制

PCB 板在经过前处理得到均匀平整的铜面后进入到化学镀锡液中时, 其表面涂层的厚度主要取决于如下几点: 反应时间即浸泡时间, $\text{Sn}^{2+}=40\text{g/L}$ 浓度、反应温度, 有效图形面积、pH 值、微蚀量。

图 4 到图 7 实际数据分析可以看出, 锡层厚度主要因素是沉积时间与浓度、图形面积, 而微蚀量影响较小。

(1) 控制时间来获得所需要的镀锡层厚度。

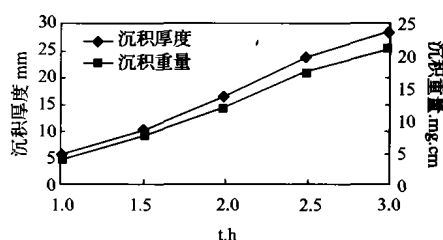


图4 时间对沉积速度的影响

(2) 甲基磺酸亚锡是主盐, 其浓度的高低对沉积速度有很大的影响。甲基磺酸亚锡浓度对沉积速度的影响如图5所示。当含量小于 10g/L 时, 沉积速度很低。在 40g/L 时, 沉积速度达到最大值, 镀层洁白、细致, 呈半光银白色。此后沉积速度又开始下降, 主要是由于主盐含量过高, 镀液的分散能力下降直接导致沉积速度降低。此外, 随着镀液中主盐含量的增加, 镀层质量逐渐变差, 如结晶粗糙、色暗等。因此, 镀液中甲基磺酸亚锡的最佳浓度为 40g/L 。

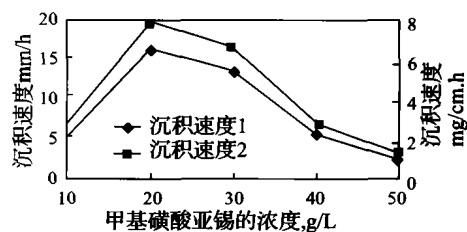


图5 甲基磺酸亚锡浓度对沉积速度的影响

(3) 温度对沉积速度的影响

温度对沉积速度的影响如图6所示。镀液成分调整后,同一时间不同温度下,沉积速度随着温度的升高而增加。温度低于70℃时,沉积速度非常缓慢,65℃时沉积速度只有6.33μm/h(1.703mg/cm²·h),温度高于75℃后沉积速度逐渐加快。当温度达到90℃时,沉积速度可达8.3μm/h(9.88mg/cm²·h)。在整个升温过程中,镀液没有出现混浊现象。一般情况下,温度控制在85℃左右,此时的镀液稳定可靠,分解率低,沉积速度为10.67μm/h。

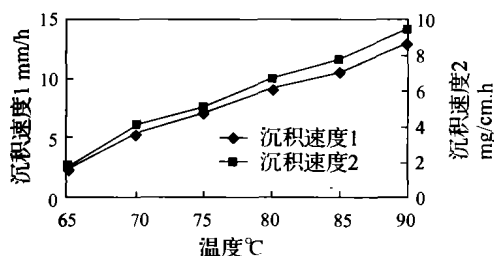


图6 温度对沉积速度的影响

(4) 溶液 pH 值对沉积速度的影响

溶液 pH 值对沉积速度的影响如图7所示。当镀液温度为80℃, pH < 0.5时,镀液呈酸性,根据锡离子的水解方程式,有利于平衡的左移,镀液中的锡离子较为活跃,沉积速度非常快,但镀层色泽较暗,呈深灰色,效果不好。pH值为1.3时,镀层呈半亮银白色,沉积速度出现了最高峰(9.13μm/h)。此后又大幅度下降,当pH值达到2.8时,沉积速度只有2.67μm/h,此时,溶液中有零星的胶状物质产生。主要是由于pH值过高,促进了二价锡离子的水解($\text{Sn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$),使平衡向右移动引起的。本工艺最佳pH值应保持在1.3左右,此时沉积速度最快,镀锡层呈光亮银白色。

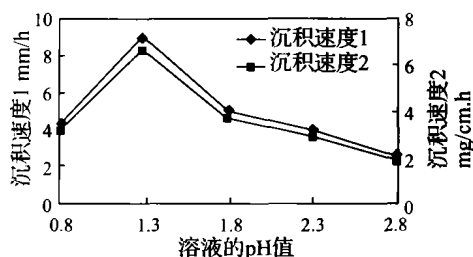


图7 溶液 pH 值对沉积速度的影响

无发雾发黑、露铜、锡面损伤、色面均匀、光亮一致等缺陷;

(2) 性能要求

①可焊性: 按 IPC-STD-003 标准。

②组装性: 对各种助焊剂兼容性强, 镀锡层可经受3次热冲击。

③物理性: 附着力好, 用3M胶带检测无锡分层现象。

④电子性: 按 Bellcore 的标准。

⑤老化试验: 107℃24小时的烘烤, 锡厚度由0.8μm变为0.25μm, 自然放置一年半后锡厚度由0.8μm变为0.34μm。

(3) 镀锡层厚度

通常0.6μm~1.0μm, 某些客户要求0.8μm ± 0.05μm。

7 总结

化学镀锡作为一种新的表面涂覆层工艺比热风整平、OSP工艺有其一定的优势, 它具有成本低、操作简单, 质量稳定, 环境污染小, 且加工出的产品有出色的外观特性及可焊性。此化学镀锡应用是实现取代热风整平表面涂覆绿色化的最重要的手段之一, 同时化学镀锡应用也是实现取代内层板棕化和黑化表面涂覆的产品换代升级已成必然之势。此种工艺可在垂直溶液槽及水平传送线进行, 适用于各大小PCB制造商。

6 镀锡层质量要求及性能测试见表3

(1) 外观要求

表3 化学镀锡工艺在现场技术中所产生的问题及成因与对策

常见问题描述	可能原因	解决方法	不良品返工处理方法
锡面变色(发黑、发雾或发黄)	1. 裸手触摸板面;	1. 务必戴干净手套取拿板;	1. 将锡面变色板按热风整平工艺喷锡(锡越薄越好);
	2. 烘烤不当;	2. 按不能类型烘烤参数进行;	2. 然后把锡在外层蚀刻退锡段去除干净(注意退锡水对铜咬蚀, 返退锡小于四次);
	3. 水质不良;	3. 控制DI重水导电率 < 20us	3. 反退锡干净的板子, 从除油槽入板跑完镀锡全流程;
	4. 受含硫或含氯的化学药品污染;	4. 远离种类化学药品;	4. 退锡后返工。
	5. 储存时间过长或环境、包装材料不当;	5. 控制仪储存时间小于6个月; 按规范的包装材料及环境存放;	
	6. $\text{Sn}^{2+} \leq 40\text{g/L}$ 。	6. 补加ZX-PS-33B。	

(下转第55页)

果, 每种成分有代表性的高、中、低三级标准。

图3表示了启动镀工具(plating tool)的闭合通信(closed-loop communication)前后镀液中成分A的特性。采用闭合通信的显著优越性是可以获得最准确的结果, 镀液的中间调整和最好的镀液控制。

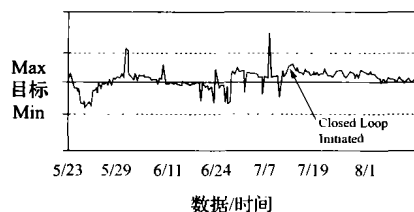


图4 抑制剂组成的分析

4 结束语

至2001年, 大约接近100台Qualiline在线分析器正在应用于世界上20家以上的工厂, 而且运转

整整8年了, 至少有15家工厂已经实施Damascene铜电镀一年以上。马拉松的测试包括5000晶片以及成批生产。使用在线CVS分析装置可以允许制造者使它们的工艺控制在很严格的操作窗, 取得高产品片的成果。在线CVS分析器与半敞开式分析器获得的结果具有优良的相关性(excellent correlation), 在用户工厂里的长期生产运转的结果将在不久的将来予以报告。

参考文献

- [1] Karl Dietz.Organic Additives in Copper Plating Baths(Part II), CircuiTree,2000.3:54
- [2] Karl Dietz.Organic Additives in Copper Plating Baths(Part IA), CircuiTree,2000.2:22
- [3] Y.Dordi and P Hey. Automated Chemical Management for Production Copper Electroplating, Semiconductor Fabtech,11th Edition,p.271,ICG Publishing Ltd.,2000.
- [4] Peter Bratin,Gene chalqt and Ron Salerno. Is Process Control for you. March 2002,www.CIRCUITREE.COM

林金堵 校

(上接第52页)

续表

镀锡表面露铜	1. 板子重叠 2. 孔内亲水性差 3. 前处理不良 4. 镀锡太薄 5. 循环摇摆不足	1. 上板或放板时防止板与板重叠 2. 加强前处理清洗 3. 调整前处理参数 4. 提高镀锡厚度 5. 加大循环量与摇摆幅度	1. 将板子以纯水清洗, 不必烘干 2. 然后把湿板从预浸入板至后续流程全部走完 3. 据露铜面积大小确定镀锡时间, 一般不超过30秒
镀锡厚度不足	1. 浸泡时间不足 2. 镀锡槽温度偏低 3. 镀锡液中各成分偏低	1. 延长浸泡时间 2. 提高沉镀锡温度 3. 调整镀锡液中各成分	与漏度不良品中返工处理方法相同
镀锡厚度太厚	1. 浸泡时间过长; 2. 镀锡温度过高 3. 镀锡成分浓度偏高 4. 微蚀量过大	1. 缩短浸泡时间 2. 降低镀锡温度 3. 调整镀锡各成分浓度; 4. 调整微蚀量	与镀锡变色不良品中返工处理方法相同
镀锡表面刮伤或损伤	1. 操作不当 2. 裸板重叠磨擦 3. 传送不畅 4. 重叠数量过多受压	1. 规范操作 2. 隔纸重叠防止磨擦 3. 改善设备 4. 规范叠板数量	与镀锡变色不良品中返工处理方法相同
镀锡表面渗镀	1. 浸泡时间过长 2. 镀锡温度过高 3. Sn^{2+} 浓度偏高 4. 微蚀量过大 5. 采用离子钯处理	1. 缩短浸泡时间 2. 降低镀锡温度 3. 调整镀锡各成份浓度 4. 调整微蚀量 5. 不用处理	与镀锡变色不良品中返工处理方法相同
可焊性差	1. 镀锡厚度不足 $\leq 0.8\mu\text{m}$ 2. 锡面变色(发黑 发雾或发黄)	1. 延长浸泡时间提高沉镀锡温度调整镀锡液中各成分 2. 镀锡后保护好, 在镀成中 $\text{Sn}^{2+} \geq 40\text{g/L}$	与漏镀不良品中返工处理方法相同