

金刚石/铜复合材料镀镍工艺的优化

袁 田¹⁾ 贾成广¹⁾ 郭 宏²⁾

1) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083 2) 北京有色金属研究总院, 北京 100088

✉通信作者, E-mail: windsyt@126.com

摘 要 在金刚石/铜复合材料表面通过化学镀镍获得了性能良好的镀层. 采用真空钎焊, 对各镀层进行焊接热处理, 比较几种不同镀镍工艺的镀层性能, 包括电镀以及两种不同配方的化学镀, 测试各镀层在焊接热处理后的结合强度和耐蚀性等, 用扫描电镜观察各镀层焊接前后的表面形貌, 并用 X 射线衍射分析镀层的相结构. 结果表明: 用柠檬酸钠作络合剂的化学镀层, 经过焊接热处理以后, 镀层的耐高温性、结合强度以及耐蚀性等性能都要明显好于用丁二酸作络合剂的化学镀层和电镀层.

关键词 复合材料; 金刚石; 铜; 化学镀; 电镀; 钎焊; 电子封装

分类号 TB333

Optimization of nickel plating on diamond/Cu composite materials

YUAN Tian¹⁾, JIA Cheng-chang¹⁾, GUO Hong²⁾

1) School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China

✉Corresponding author, E-mail: windsyt@126.com

ABSTRACT High-performance coatings on diamond/Cu composite materials were obtained by nickel plating. Three different coatings prepared by two different electroless plating processes and one electroplating process were investigated and compared after welding heat treatment using a vacuum furnace. The adhesion and corrosion resistance of the coatings after welding heat treatment were tested. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were used to observe the surface appearance of the coatings and the phase structure before and after welding heat treatment, respectively. It is shown that after welding heat treatment, for the electroless plating coatings using sodium citrate as a complexing agent, the high temperature resistance, bonding strength and corrosion resistance are better than those of the electroplating or electroless plating coatings using butanedioic acid as a complexing agent.

KEY WORDS composite materials; diamond; copper; electroless plating; electroplating; brazing; electronics packaging

电子封装材料是集成电路在包封过程中所使用的材料. 随着集成电路封装密度的不断提高以及大功率化, 理想的电子封装材料必须满足低热膨胀系数 (CTE)、高导热性 (TC) 和低密度. 金刚石/铜复合材料在具备铜基体良好导热导电性能的同时, 又能充分发挥金刚石颗粒高导热和低热膨胀性能, 是一种非常理想的高导热低膨胀电子封装材料^[1]. 在热导率方面, 金刚石/铜是 Si/Al 材料的 3~4 倍, SiC/Al 的 2 倍以上, 保证了封装器件具有优异的热耗散性能; 金刚石/铜的热膨胀系数可以通过控制金刚石含量来调整, 可在实际中获得与 Si、GaAs 等半

导体材料完全匹配的热膨胀系数. 因此金刚石/铜复合材料是一种应用前景非常广阔的新型电子封装材料^[2-3].

金刚石/铜复合材料由于引入大量与基体的润湿性较差和绝缘的金刚石颗粒, 导致其焊接性较差, 目前在金刚石/铜表面通过化学镀镍工艺解决了金刚石/铜可焊性问题^[4-5]. 由于镀层是在焊后使用, 因此经过焊接热处理以后裸露镀层的性能对今后金刚石/铜复合材料的使用起到至关重要的作用. 本文针对焊接热处理以后镀层性能的变化进行分析, 并对比不同工艺, 得出一种金刚石/铜复合材料最佳

的镀镍工艺。

1 实验

1.1 化学镀镍工艺流程

粗磨试片→除油→酸洗→敏化→活化→镀镍→烘干。

1.2 焊接工艺

从室温加热至 300 ℃ 保温 10 min, 然后经过 30

min 升至 750 ℃, 保温 5 min 后以 5 ℃·min⁻¹ 的速度升至 820 ℃, 保温 5 min 后, 随炉冷却至室温。

1.3 工艺说明

工艺 A 和工艺 B 参数如表 1。工艺 C 是在工艺 A 镀镍 20 min 基础上进行电镀。

焊接工艺: 本实验采用真空加热炉进行真空钎焊, 实际焊机使用 AgCu28 作为钎料, 经过测试得到最佳焊接温度为 820 ℃。

表 1 工艺 A 工艺参数(质量浓度)

Table 1 Parameter of Process A g·L⁻¹							
工艺	NiSO ₄ ·6H ₂ O	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	C ₃ H ₆ O ₃	丁二酸	NaAc	硫脲
工艺 A	25	25	0	0	18	15	3.5×10 ⁻³
工艺 B	25	30	5	2.0×10 ⁻²	0	15	3.5×10 ⁻³

注: pH 值为 4.5, 温度为 85 ℃。

1.4 测试方法

利用扫描电镜(S4800)观察和能量色散型 X 射线分析(energy dispersive X-ray, EDX)等手段对镀层焊接热处理前后进行分析, 观察不同工艺镀层焊接前后表面形貌及元素组成, 并用 X 射线衍射表征 Ni-P 合金镀层焊接前后相结构。

通过热震实验定性地测试经焊接热处理后镀层和基体的结合强度。将镀覆后的试样在 SX₂-10-12 型箱式电阻炉中加热至 250 ℃, 保温 10 min, 放入冰水混合物中急冷, 如此循环 50 个周期(按照实际使用要求)。用扫描电镜观察热震后的镀层表面, 比较不同工艺镀层的变化。

通过盐雾实验测试经焊接热处理后镀层的耐腐蚀性, 经过综合比较, 选取一种最佳的金刚石/铜复合材料的镀镍工艺。

2 结果与讨论

2.1 焊接前后镀层的表面形貌

从图 1 和图 2 的对比可以看出, 焊接热处理之前, 工艺 A 的镀层是呈胞状的, 经过焊接热处理, 工艺 A 镀层表面鼓泡, 局部出现气孔。工艺 B 和工艺 C 的镀层经焊接热处理后未出现鼓泡现象(图 3 和图 4)。说明工艺 B 和 C 镀层耐高温性能比工艺 A 的镀层好。能量色散型 X 射线分析结果表明工艺 A 中磷的质量分数焊接前为 6.06%, 焊接后为 5.61%, 变化不明显。

2.2 焊接前后工艺 A 镀层的微观组织变化

由图 5 可以看出焊接前镀层的微观组织是呈胞状的, 焊接后镀层呈颗粒状(图 6), 这种颗粒状结构使镀层的表面漫反射增多, 宏观观察时出现镀层焊

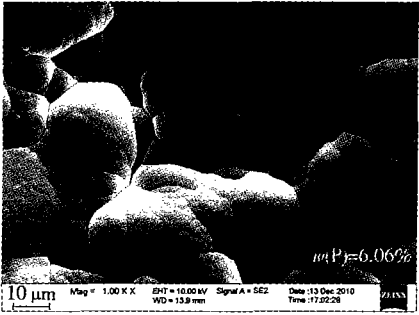


图 1 工艺 A 焊接前镀层表面

Fig.1 Coating surface of Process A before welding

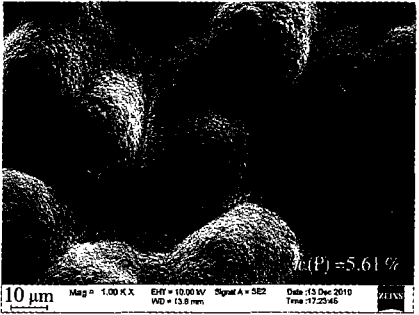


图 2 工艺 A 焊接后镀层表面

Fig.2 Coating surface of Process A after welding

接后“变黑”现象。图 7 是 Ni-P 镀层的镀态衍射图。可以看出衍射峰宽化并不尖锐, 这是非晶态结构的显著特征。经过焊接热处理后, 镀层中磷原子发生偏聚, 衍射峰变得更加尖锐, 如图 8, 非晶态部分发生了晶化, 当磷原子聚集到足够数量时, 过饱和的 Ni 固溶体脱溶沉淀, 析出颗粒状的第二相 Ni₃P^[6-7]。

2.3 焊后镀层的结合力

工艺 A 在焊接热处理之后镀层出现鼓泡和气孔(图 9), 甚至出现泡状顶端破裂的现象(图 10);

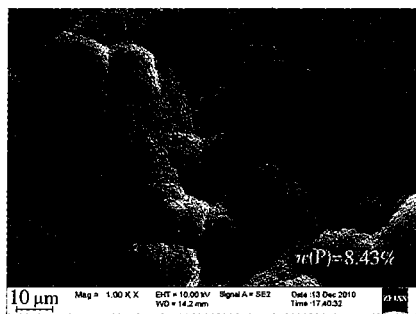


图 3 工艺 B 焊接后镀层表面
Fig.3 Coating surface of Process B after welding

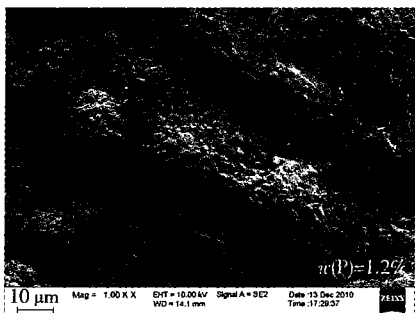


图 4 工艺 C 焊接后镀层表面
Fig.4 Coating surface of Process C after welding

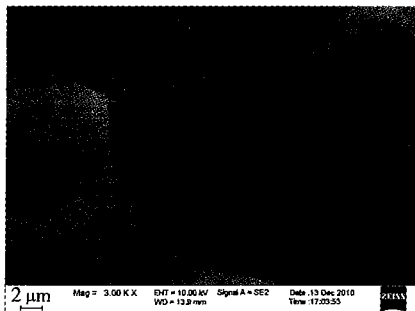


图 5 工艺 A 焊接前镀层的微观组织
Fig.5 Microstructure of the coating of Process A before welding

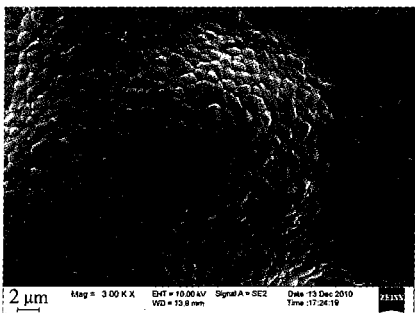


图 6 工艺 A 焊接后镀层的微观组织
Fig.6 Microstructure of the coating of Process A after welding

工艺 B 热震后镀层未出现鼓泡现象(图 11);工艺 C 局部鼓泡,放大可以观察到泡状顶部出现裂纹(图 12)。说明焊接后工艺 B 镀层结合力最大,工艺 C 镀

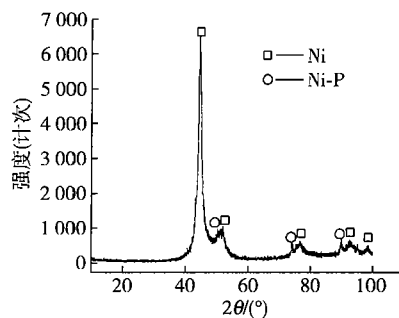


图 7 工艺 A 焊接前镀层的 X 射线衍射谱
Fig.7 XRD pattern of the coating of Process A before welding

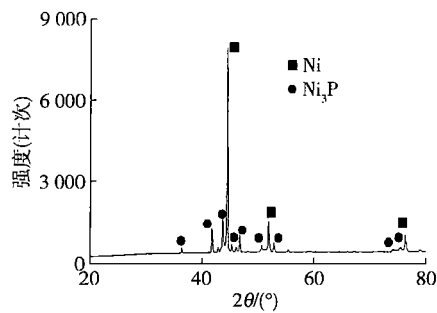


图 8 工艺 A 焊接后镀层的 X 射线衍射谱
Fig.8 XRD pattern of the coating of Process A after welding

层结合力稍差,工艺 A 镀层的结合强度非常低。

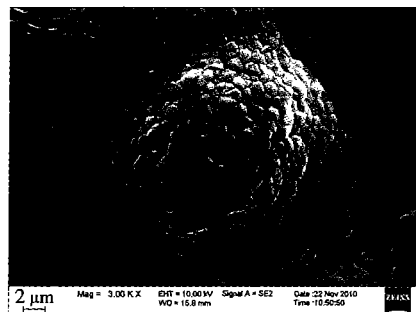


图 9 工艺 A 热震后表面形貌
Fig.9 Coating surface of Process A after thermal shock

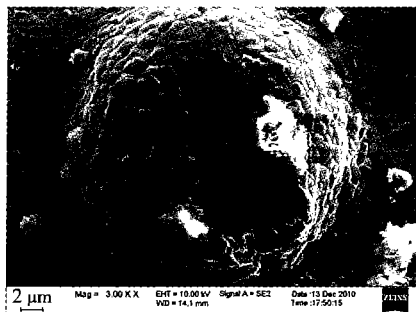


图 10 工艺 A 热震后表面形貌
Fig.10 Coating surface of Process A after thermal shock

2.4 焊后镀层的耐蚀性

如图 13 所示,焊接前的工艺 A 镀层经历 72 h

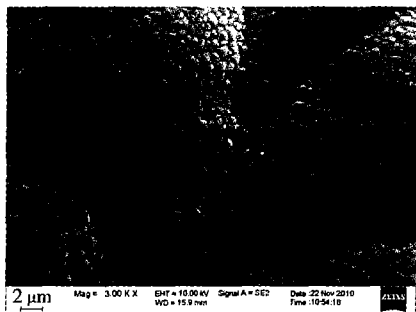


图 11 工艺 B 热震后表面形貌

Fig. 11 Coating surface of Process B after thermal shock

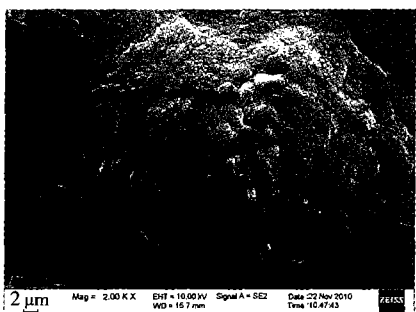


图 12 工艺 C 热震后表面形貌

Fig. 12 Coating surface of Process C after thermal shock

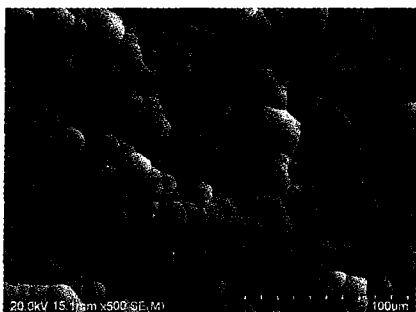


图 13 工艺 A 焊接前盐雾 72 h 表面形貌

Fig. 13 Coating surface of Process A before welding in salt mist for 72 h

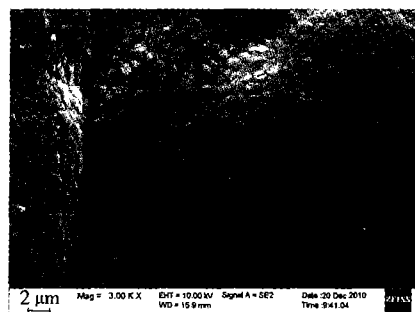


图 14 工艺 A 焊接后盐雾 24 h 表面形貌

Fig. 14 Coating surface of Process A after welding in salt mist for 24 h

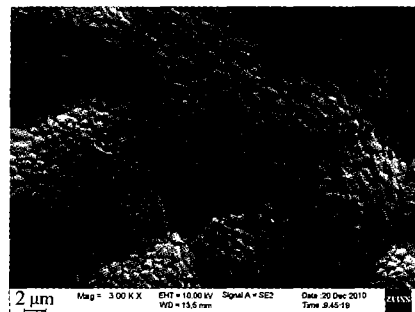


图 15 工艺 B 焊接后盐雾 24 h 表面形貌

Fig. 15 Coating surface of Process B after welding in salt mist for 24 h

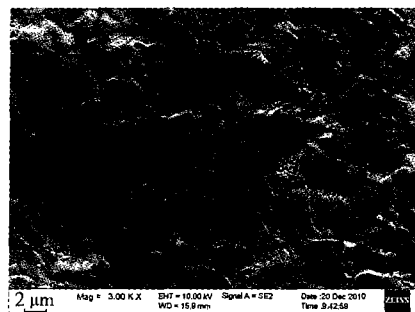


图 16 工艺 C 焊接后盐雾 24 h 表面形貌

Fig. 16 Coating surface of Process C after welding in salt mist for 24 h

盐雾未出现腐蚀,经过焊接热处理后,工艺 A 镀层盐雾 24 h 后出现点蚀(图 14)。由图 15 可以看出焊接后工艺 B 的镀层没有被腐蚀。焊接后工艺 C 镀层,出现片状点蚀,如图 16 所示。由于焊接过程中镀层非晶部分发生了晶化,生成体心立方晶体 Ni_3P ,非晶态较晶态有较好的耐蚀性^[8],因此工艺 A 镀层在焊接热处理后耐蚀性下降。工艺 B 添加少量柠檬酸钠使镀层自腐蚀电位升高,即耐蚀性增加^[9]。镀层的耐蚀性一般随着磷含量增加而上升,工艺 C 磷含量非常低,因此耐蚀性差。

3 结论

(1) 工艺 B 和工艺 C 可以获得具有良好耐高

温性能的镀层,工艺 A 镀层的耐高温性能较差。

(2) 能量色散型 X 射线分析结果表明工艺 A 焊接前后磷含量无明显变化;X 射线衍射分析结果表明焊接热处理后,镀层的微观结构发生晶型转变,由非晶态转变成晶态,因此耐蚀性略有下降。

(3) 焊接热处理后热震,工艺 A 镀层鼓泡严重甚至破裂脱落,工艺 C 镀层出现顶部有裂纹的泡状,工艺 B 镀层完好,其镀层与基体的结合强度最高。

(4) 焊接热处理后盐雾 24 h,工艺 A 镀层出现点腐蚀,工艺 C 镀层腐蚀严重,工艺 B 镀层未被腐蚀,其耐蚀性最佳。

(5) 通过综合分析考虑,工艺 B 为金刚石/铜复合材料的最佳镀镍工艺。

- [1] Shang Q L, Tao J M, Xu M C, et al. Research progress of diamond-Cu composite material for electronic packaging. *Electron Process Technol*, 2009, 30(1): 5
(尚青亮, 陶静梅, 徐孟春, 等. 电子封装材料用金刚石/铜复合材料的研究进展. 电子工艺技术, 2009, 30(1): 5)
- [2] Liu S Q, Liu X M, Zhang Z Q, et al. Study of electroless nickel plating on micro-electronics packaging and its applications. *Electroplat Finish*, 2005, 24(1): 40
(刘圣迁, 刘晓敏, 张志谦, 等. 微电子封装化学镀镍工艺研究及应用. 电镀与涂饰, 2005, 24(1): 40)
- [3] Nie C Z, Zhao N Q. Review of metal-matrix composite materials for electronic packaging. *Heat Treat Met*, 2003, 28(6): 1
(聂存珠, 赵乃勤. 金属基电子封装复合材料的研究进展. 金属热处理, 2003, 28(6): 1)
- [4] Li N. *Practical Technology of Electroless Plating*. Beijing: Chemical Industry Press, 2004
(李宁. 化学镀实用技术. 北京: 化学工业出版社, 2004)
- [5] Hu W B, Liu L, Wu Y T. *Electroless Nickel Plating Technology of Difficult Plating Base Material*. Beijing: Chemical Industry Press, 2003
(胡文彬, 刘磊, 仵亚婷. 难镀基材的化学镀镍技术. 北京: 化学工业出版社, 2003)
- [6] Zhao Z Y, Zhao Q, An H F, et al. Electroless Ni-P plating on diamond surface. *Electroplat Finish*, 2006, 25(5): 13
(赵振艳, 赵强, 安会芳, 等. 金刚石表面化学镀 Ni-P. 电镀与涂饰. 2006, 25(5): 13)
- [7] Liu S M, Li G B. Micro-analysis of the Ni-P composite coating on diamond surface by chemical plating. *Diamond Abras Eng*, 2008(3): 58
(刘世敏, 李国彬. 金刚石表面化学镀 Ni-P 复合层的显微分析. 金刚石与磨料磨具工程, 2008(3): 58)
- [8] Jiang X X, Shen W. *The Theory and Practice of Electroless Plating*. Beijing: National Defence Industry Press, 2000
(姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践. 北京: 国防工业出版社, 2000)
- [9] Li X, Yang C Y, Zhou J T, et al. The optimization of the chemical plating nickel formula and study on mechanism of the plating process. *Chem Bioeng*, 2005(3): 31
(李昕, 杨昌英, 周俊婷, 等. 化学镀镍配方的优化及镀镍过程机理的研究. 化学与生物工程, 2005(3): 31)