

聚乙烯亚胺对置换镀金过程中镍基体腐蚀的影响

刘海萍, 李 宁, 毕四富

(哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 通过 XRF、SEM、XPS、开路电位、极化曲线、电化学阻抗谱及红外漫反射等方法, 分析了聚乙烯亚胺对置换镀金过程中镍基体腐蚀的影响原因。结果表明: 聚乙烯亚胺降低了置换镀金初始时沉积速率, 而对长时间施镀镀速的影响较小; 聚乙烯亚胺降低了金层 Ni、O 元素的含量; 该添加剂能够在镍、金表面吸附, 而且优先在金表面吸附, 并加速了镍表面氧化物的溶解速率。聚乙烯亚胺使化学镀镍层表面活性趋于一致, 减轻了镍基体的过度腐蚀现象。

关键词: 置换镀金; 腐蚀; 化学镀镍; 聚乙烯亚胺

中图分类号: TG153

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)06-1087-04

置换镀金也可看作是镍基体腐蚀过程, 镍面的过度腐蚀和不均匀腐蚀通常会导致 ENIG (Electroless Nickel/Immersion Gold) 镀层在后续元件焊接时脆性断裂, 这是制约 ENIG 发展与应用的瓶颈问题^[1]。为了减缓置换镀金时对镍面的腐蚀, 向镀金液中添加少量还原剂, 使得在镀金的后半历程中, 镀金液不再攻击镍层, 可以获得较致密的镀金层, 能够有效减轻镍基体的过腐蚀问题^[2]。然而还原剂的加入增加生产成本, 只能适用于价格较高的高级封装板, 无法大规模应用于一般产品。最近的研究表明向置换镀金液中添加少量亚胺类化合物具有减缓对镍基体腐蚀的作用^[3], 然而对其作用机制的研究却未见报道。本实验研究聚乙烯亚胺对置换镀金过程中镍基体腐蚀的影响, 并采用电化学阻抗谱 (EIS) 等电化学测试与 XRF、SEM、XPS 等分析相结合的方法系统分析了其作用机制。

1 实验方法

所用试剂均为分析纯。置换镀金液组成及操作工艺如表 1 所示。聚乙烯亚胺的浓度在 0~5 g/L 范围内变化。在规格为 20 mm×30 mm×0.25 mm 的铜片 (纯度 99.9%) 上镀 2~3 μm 厚的镍磷层, 作为置换镀金的基体。化学镀镍液组成为: 27 g/L NiSO₄·7H₂O, 29 g/L NaH₂PO₂, 25 mL/L 乳酸, 12 mL/L 苹果酸, pH 为 5.0±0.1, 镀液温度为 (88±1) °C。化学镀镍前, 需对铜基体进行一系列的前处理, 主要包括酸洗 (30~35 °C, 5 min), 微蚀 (30~-35 °C, 1 min), 预浸 (常温,

表 1 置换镀金液组成及操作工艺

Table 1 Basic bath composition and operating conditions for immersion gold plating

KAu(CN) ₂ / g·L ⁻¹	Trisodium citrate/g·L ⁻¹	NH ₄ Cl/ g·L ⁻¹	pH	T(bath)/ °C	Agitation
1	25	40	7.0±0.2	85±1	Without

3 min), 活化 (25~30 °C, 3 min)。

使用 X 射线荧光光谱仪 (XRF, 德国 Brukeraxs S4 Explorer) 分析不同时间时的镀金沉积速率。采用扫描电子显微镜 (SEM, 捷克 TESCAN VEGA II) 测量使用氰化物溶去表面置换镀金层后的化学镀镍层表面形貌。运用 X 射线光电子能谱 (XPS, 美国 PHI5700) 分析镀金层表面元素组成。

使用美国 Gamry 电化学工作站进行电化学测试, 电解槽为三室玻璃电解槽。研究电极为化学镀镍电极 (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)。将新生的化学镀镍电极浸入置换镀金液中进行开路电位测量。EIS 测试待电极电位稳定后, 在开路电位下进行。采用 5 mV 扰动信号, 频率范围在 100 kHz 至 0.01 Hz 之间。使用 ZsimWin version 3.00 软件进行阻抗谱数据分析。阳极极化测试则将新生成的化学镀镍电极浸入不含金盐的镀金溶液中进行测量 (溶液组成如表 1 所示)。电位扫描范围为 -0.5~0 V, 扫速为 10 mV/s。

采用红外漫反射方法 (Nicolet 5700 型) 分析聚乙烯亚胺在镍、金表面的吸附行为。测试波数范围 4000~

收稿日期: 2008-06-11

基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目 (E0325) 资助

作者简介: 刘海萍, 女, 1975 年生, 博士生, 哈尔滨工业大学应用化学系, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0631-2658136, E-mail: liu-haiping@126.com

500 cm⁻¹, 使用 DTGS 检测器, KBr 分束器, 分辨率 4 cm⁻¹. 化学镀镍和镀金后的试样立即浸入待测液中, 浸泡 15 min 后进行红外光谱测试。

2 结果与讨论

2.1 置换镀金沉积速率的变化

保持镀金液的基本组成和操作条件不变(表 1), 研究聚乙烯亚胺对置换镀金过程沉积速率的影响, 结果如图 1 所示。由图 1 可知, 置换镀金速率随时间增长首先迅速增大至最大值, 而后逐渐降低。聚乙烯亚胺的加入明显降低初始时沉积速率, 且到达最大沉积速率时间也明显延迟, 但其对较长时间的沉积速率基本无影响。由置换镀的原理^[4,5]可知, 置换镀金沉积速率代表了镍基体的腐蚀速率, 因而聚乙烯亚胺的加入能够降低镀金初始阶段镍基体的腐蚀速率。

2.2 置换镀金腐蚀后的镍表面形貌

采用氰化物去除表面置换镀金层(厚约 0.05 μm), 分析底层化学镀镍面的表面形貌如图 2 所示。由图 2 可清晰看到没有加聚乙烯亚胺时, 化学镀镍表面受到明显腐蚀, 尤其是晶界处过腐蚀更为严重(图 2a)。而镀金液加入到 3 g/L 聚乙烯亚胺后镍面腐蚀明显减轻(图 2b)。说明该添加剂有效减缓了置换镀金时对镍层腐蚀。

2.3 XPS 分析

置换镀金层表面元素组成如表 2 所示。可知, 置换镀金层表面除含有 Au 元素外, 还含有 Ni、O, 表明置换镀金层表面存在孔隙, 为多孔性镀层。金层表面孔隙的存在使得基体镍暴露, 形成镍的氧化物。而添加聚乙烯亚胺后, Ni、O 元素的含量均明显降低, 表明此时所得置换镀金层孔隙率较低, 镀层较致密。

2.4 电化学分析

图 3 显示了置换镀金时电极电位随沉积时间的变化趋势(金液组成如表 1)。图 3 中曲线 1 为置换镀金层电极浸入镀金液时的开路电位-时间曲线, 曲线 2~5 分别为镍电极浸入含不同浓度的聚乙烯亚胺镀金液后的开路电位-时间曲线。由图 3 可知, 当金电极(曲线

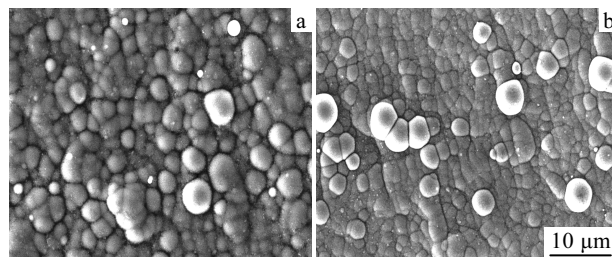


图 2 剥除表面金层后的化学镀镍层表面形貌

Fig.2 Surface morphology of nickel deposit after peeling off the immersion gold deposit: polyethylene imine (a) 0 g/L and (b) 3 g/L

表 2 置换镀金层表面元素含量

Table 2 Relative concentration (%) of element of immersion gold surface

Element	Without polyethylene imine	With 3 g/L polyethylene imine
Au4f	84.19	89.35
Ni2p	8.92	7.34
O1s	6.89	3.31

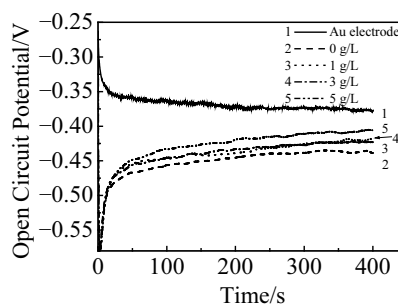


图 3 聚乙烯亚胺对置换镀金开路电位-时间曲线的影响

Fig.3 Effect of polyethylene imine concentration on the OCP-time of immersion gold

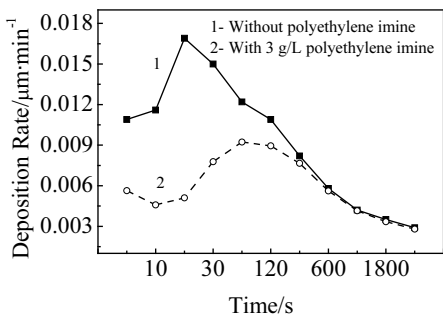


图 1 置换镀金沉积速率-时间曲线

Fig.1 Deposition rate-time curves of immersion gold

1)浸入置换镀金液时, 电极电位首先发生负移, 而后达到稳定态, 约-0.375 V。当镍电极浸入镀金液瞬间, 电极电位均快速负移; 达极小值后电位逐渐正向移动到平台电位, 而到达平台电位的时间基本一致。随着镀液中聚乙烯亚胺的浓度升高, 平台电位明显正移。

根据作者前期研究^[6], 镍表面逐渐被新生成的金膜覆盖, 导致电极电位正向移动; 平台电位越正, 表明金层覆盖度越大。电极电位达到平台电位的时间则对应镍基体上金膜形成的时间。因此可知聚乙烯亚胺的加入使得金层在镍基体表面覆盖度增大, 而对金膜形成时间并没有明显影响。此外由图 1 可知, 聚乙烯亚胺降低了置换镀金初始沉积速率, 由此可知聚乙烯亚胺能够使生成同样覆盖度的金膜所需金量减少, 也就是金的沉积更为均匀。此外, 聚乙烯亚胺的加入使

得平台电极电位正移，可推知聚乙烯亚胺能够使镀金层对镍的覆盖更为均匀，孔隙减少，镀层更为致密，这与 XPS 分析结果相一致。

由于置换镀金电极电位达到稳定状态时（时间约 180 s），镍电极表面已经形成金层，因而采用 EIS 测量了此时置换镀金的沉积特征（图 4）。并用图 4 中等效电路对试验数据进行处理，结果如表 3 所示。在该等效电路中， R_L 为金镀层和参比电极之间的溶液电阻， C_d 为金镀层的双层电容， R_r 为电化学反应电阻， R_a 和 C_a 则与金层/镀金液界面间的吸附物质有关。金属镀层双层电容值与镀层的多孔性有关^[7]。由表 3 可知，2 种镀金液中所得置换镀金层的电容值较高，证明置换镀金层为多孔性镀层；而聚乙烯亚胺的加入降低了镀金层的电容值，表明聚乙烯亚胺的加入降低了镀金层的孔隙率，使得所得镀金层分布更为均匀。该结果与 XPS 测试相一致。

化学镀镍电极在置换镀金液（镀液组成如表 1 所示，不含金盐）中的阳极极化曲线如图 5 所示。由图 5 可知，阳极极化曲线中存在极限电流密度，该现象与镍电极表面形成镍氧化物，使得电极表面发生钝化有关^[8]。对比图 5 中曲线 1~3 可知，阳极氧化电流和极限电流密度随聚乙烯亚胺浓度增大而增大，而且发

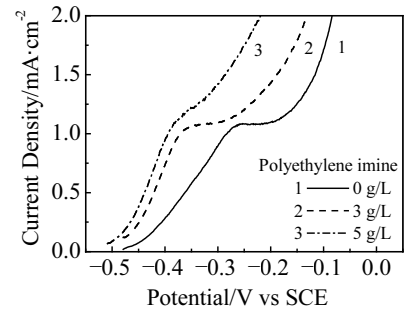


图 5 聚乙烯亚胺对镍电极阳极氧化的影响

Fig.5 Effect of polyethylene imine concentration on the anodic polarization of oxidation of nickel

生氧化的电极电位随聚乙烯亚胺的加入而明显负移，表明该添加剂使得镍电极发生氧化和电极表面钝化膜溶解速率均加快。因而可以推测，聚乙烯亚胺的加入提高了镍电极的催化活性。降低了电极表面活性/钝化区域的差异，从而使得镍电极溶解均匀。

2.5 红外光谱

采用红外光谱法研究了聚乙烯亚胺在金、镍表面的吸附，结果如图 6 所示。图 6 中曲线 1 为在化学镀镍表面的吸附，曲线 2 为在金表面的吸附。通过与文献^[9~11]相对比，可将 3372.3, 1666.4, 1454.6, 1163.8, 997.0 cm^{-1} 分别归结为 N-H 键伸缩振动，N-H 变形振动，CH₂ 弯曲振动，C-C-N 伸缩振动及 CH 弯曲振动。红外光谱表明聚乙烯亚胺均能够在镍和金表面吸附，而且聚乙烯亚胺在金电极上的吸附强度明显高于镍电极。据此可推测，在同时存在 Ni 和 Au 的置换镀金表面上，聚乙烯亚胺更优先吸附在金表面。

2.6 聚乙烯亚胺影响镍基体腐蚀的作用机制

由前面测试可知，聚乙烯亚胺能够减轻镍基体的过度腐蚀，降低置换镀金初始时沉积速率，而对长时间施镀镀速的影响较小。聚乙烯亚胺的这种作用可以通过如下分析进行解释。化学镀镍表面活性并不完全

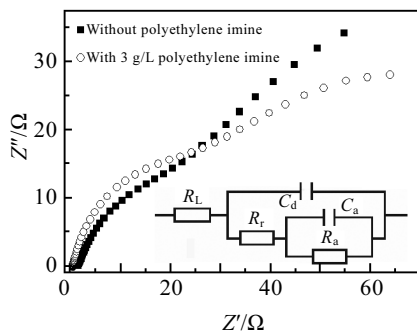


图 4 稳态电位时置换镀金的电化学阻抗谱及等效电路图

Fig.4 EIS plot during immersion gold process at plateau potential and the proposed equivalent circuit

表 3 置换镀金过程中等效电路拟合参数

Table 3 Electrochemical parameters of Au coating during immersion gold process obtained by equivalent circuit simulation

Parameters	Without polyethylene imine	With 3 g/L polyethylene imine
$R_L/\Omega\cdot\text{cm}^2$	1.484	1.421
$C_d/\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$	2123	658
$R_r/\Omega\cdot\text{cm}^2$	47.26	40.21
$C_a/\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$	4538	3663
$R_a/\Omega\cdot\text{cm}^2$	60.51	44.71

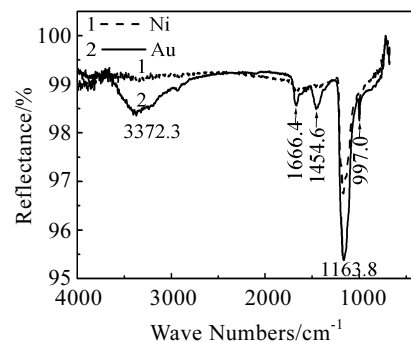


图 6 聚乙烯亚胺在镍或金电极表面吸附的红外漫反射图

Fig.6 Infrared reflection spectra of polyethylene imine on nickel or gold electrode

相同, 存在活性和钝性区域, 其中钝性区域被镍氧化膜所覆盖。置换镀金初始阶段, 在活性/钝性区域, 镍表面的溶解速率(金沉积速率)并不相同。活性区域通常更容易受到攻击, 沉积速率较快, 易造成镍基体的局部区域过度腐蚀; 而钝性区域则需要将表面氧化膜移除, 沉积速率较慢。活性/钝性区域的沉积速率不同使得镀金层的分布不均匀, 形成疏松多孔的金镀层。

电化学测试证明, 聚乙烯亚胺增大了镍磷电极表面氧化物溶解的电流密度, 加速了表面氧化物的溶解速率, 即使得钝性区域镍电极溶解相对加快。红外测试表明聚乙烯亚胺能够在镍电极表面吸附。由于活性点处能量较低, 可认为聚乙烯亚胺能够选择性吸附在镍电极表面活性点处, 抑制了该区域镍电极的溶解。正是由于聚乙烯亚胺的这种作用, 使得化学镀镍电极表面的活性趋于一致, 抑制了镍表面局部区域的过度溶解, 金层沉积均匀, 镀层较为致密, 表现为减缓了镍基体过度腐蚀。

置换镀金初始阶段, 聚乙烯亚胺在镍表面的大量吸附导致沉积速率的降低。而在置换镀金后期, 镍基体表面大多为金层所覆盖, 金离子通过金层孔隙与裸露的镍表面进行反应。红外测试表明聚乙烯亚胺优先吸附在金表面, 而且裸露的镍面较小, 因而聚乙烯亚胺在镍表面的吸附相对更少, 所以其对置换镀金速率的影响变得不明显。

3 结 论

Effect of Polyethylene Imine on Corrosion of Electroless Nickel Substrates during Immersion Gold Plating

Liu Haiping, Li Ning, Bi Sifu

(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The effects of polyethylene imine on the corrosion of electroless nickel substrates during immersion gold plating were investigated by XRF, SEM and XPS in combination with open-circuit potential, polarization curves, electrochemical impedance spectrum and infrared (IR) reflection spectrum analysis. The results show that the polyethylene imine decreases the initial deposition rate while it has little effect on the longer deposition rate. The polyethylene imine decreases the concentrations of Ni and O in the gold coating. Moreover, it is also revealed that this additive could be adsorbed on the nickel or gold surface, and the adsorption on gold surface is stronger than that on nickel. The polyethylene imine improves the dissolution of the passivating film which is formed on the surface of the substrate and reduces the difference between activity/passivity of adjacent features of the surface. As a result, in the presence of this agent, the localized dissolution of nickel will be reduced and nickel contained in the substrate composition will be dissolved almost uniformly.

Key words: immersion gold; corrosion; electroless nickel; polyethylene imine

Biography: Liu Haiping, Candidate for Ph. D., Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-631-2658136, E-mail: liu-haiping@126.com

1) 聚乙烯亚胺能够减轻镍基体过度腐蚀, 降低置换镀金初始沉积速率, 对长时间施镀镀速的影响较小。

2) 聚乙烯亚胺使得镍电极表面活性趋于一致, 抑制镍表面局部区域的过度溶解, 从而减缓了镍基体的过度腐蚀现象。

3) 聚乙烯亚胺在镍表面的大量吸附导致置换镀金初始阶段沉积速率的降低, 而其在金表面的优先吸附使得对长时间施镀的沉积速率影响不大。

参考文献 References

- [1] Walsh M. *Galvanotechnik*[J], 2002, 93(9): 2281
- [2] Masaru K, Ryota I. *US Patent*, 6855191[P], 2005
- [3] Suda K, Ohta Y, Takizawa Y. *US Patent*, 6736886[P], 2004
- [4] Lee D J, Lee H S. *Microelectron Reliab*[J], 2006, 46: 1119
- [5] Aushad M K M *et al.* *Microelectron Reliab*[J], 2006, 46: 367
- [6] Liu Haiping *et al.* *Journal of Rare Earths*[J], 2006, 24(S): 175
- [7] Balaraju J N *et al.* *Electrochim Acta*[J], 2006, 52: 1064
- [8] Osaka T *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 2000, 147(3): 1059
- [9] Bellamy L J. *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*[M]. London: John Wiley, 1958
- [10] Ning Yongcheng(宁用成). *Structural Identification of Organic Compounds and Organic Spectroscopy*(有机化合物结构鉴定与有机波谱学)[M]. Beijing: Science Press, 2000
- [11] Jing Xuying(荆煦瑛) *et al.* *The Guidebook for Infrared Reflection Spectrum Application*(红外光谱实用指南)[M]. Tianjin: Tianjin Science and Technology Press, 1992