

实验 1 化学镀铜工艺

【实验目的】

1. 了解化学镀铜工艺的一般流程；
2. 掌握化学镀铜的实验操作；
3. 学会改善镀铜的配方和工艺条件。

【实验原理】

化学镀铜已成为当今表面技术中的主要技术之一,电子工业和计算机工业的高速发展及航空工业的电子元件的高效电磁干扰屏蔽的要求极大地推动了化学镀铜的研究。

化学镀铜液的基本成分为:铜盐、络合剂、还原剂和添加剂。铜盐较简单,一般为 CuSO_4 ;常用还原剂有甲醛和次亚磷酸钠,现在实际使用的多为甲醛,可在较低温度下使用,故还原剂选用甲醛,甲醛的还原能力随 pH 值增大而增强,故需加入 NaOH 维持 pH 值为 12.5;络合剂选用乙二胺四乙酸(EDTA)、酒石酸钾钠、三乙醇胺多元络合剂体系,一为降低 EDTA 用量、降低成本,二为提高镀液稳定性和提高镀层质量;常规的稳定剂有 2,2'-联吡啶和 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 作联合稳定剂等,但 2,2'-联吡啶昂贵、 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 使镀层铁含量升高而影响其延伸率。

化学镀铜的一般工艺流程为:除油→水洗→微蚀→水洗→预浸→活化→水洗→加速→水洗→化学镀铜→水洗→干燥。

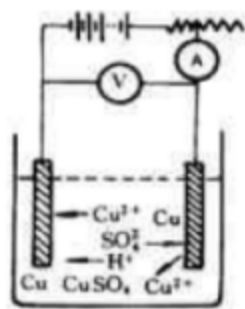


图 1 电镀 Cu 实验装置

【实验仪器、药品】

1. 仪器
恒温水浴锅,烧杯(500mL),玻璃棒,pH 试纸
2. 镀铜液配方

药品	含量
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	16 g/L
甲醛(36%)	12 g/L
EDTA	12 g/L
酒石酸钾钠	12 g/L
三乙醇胺	4 g/L
NaOH	16 g/L
稳定剂 DN	4 mg/L
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.4 g/L

【实验步骤】

1. 除油: 往除油缸中加入去离子水至 1/2 缸体积, 然后加入 38mL 除油剂 C233, 补充去离子水至 1 升, 开启加热器 (设定温度 40℃), 待温度达到指定温度时, 将基板浸泡到除油缸中 5min。除油后用去离子水冲洗 2 遍。
2. 微蚀: 加入去离子水至 3/4 缸体积, 开启打气装置; 缓慢加入 98%浓硫酸 (AR) 43.1mL, 并冷却至 35℃以下; 加入 746W 药水 15.5mL; 加入 H₂O₂(35%AR) 34.5mL; 补充 DI 水至 1 升, 维持温度在 30±2℃ (30℃)。将除油后的基板放入微蚀缸中浸泡 10s。微蚀后用去离子水冲洗 2 遍。
3. 预浸: 加入约 2/3 缸体积的去离子水; 加入 C/P 404 252g; 补充去离子水至 1 升。将微蚀后的基板放入预浸缸中浸泡 30s。预浸后用去离子水冲洗 2 遍。
4. 活化: 加入 2/3 缸体积的 DI 水; 加入 C/P 404 252g; 待 C/P 404 完全溶解后, 慢慢加入 CAT4427.6mL, 避免气泡产生; 补充 DI 水至 1 升; 开启加热器 (45℃)。将预浸后的基板放入活化缸中浸泡 5min。活化后用去离子水冲洗 2 遍。
5. 加速: 加入约 2/3 缸体积的 DI 水; 加入 ACC19 加速剂 77.6mL; 补充 DI 水至 1 升; 开启加热器 (25℃)。将活化后的基板放入加速缸中浸泡 2min。加速后用去离子水冲洗 2 遍。
6. 化学镀铜: 按照镀铜液配方配置好电镀液后, 用氢氧化钠溶液调节 pH 为 12.5, 然后将镀液加入到沉铜缸中, 设定温度为 35℃。将加速后的基板放入加速缸中浸泡 16min。沉铜后用去离子水冲洗 2 遍。
7. 干燥

【预习思考题】

1. 化学沉铜的作用原理, 化学沉铜与电镀铜的区别?
2. 加速步骤的作用原理?

参考文献

[1] 曾为民, 曹经倩, 吴纯素, 吴荫顺. PCB 高稳定性化学镀铜工艺研究 [J]. 南昌航空工业学院学报, 2001 (01): 46-48.

实验 2 电镀铜添加剂聚二硫二丙烷磺酸钠的合成与表征

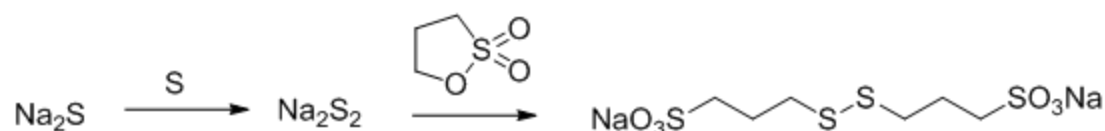
【实验目的】

1. 了解聚二硫二丙烷磺酸钠的性质和用途;
2. 掌握聚二硫二丙烷磺酸钠的制备原理和方法;
3. 了解核磁共振氢谱在有机物结构鉴定中的作用

【实验原理】

聚二硫二丙烷磺酸钠 (SPS) 是一种阴离子表面活性剂, 在纺织、电镀和医药等方面有着广泛的应用。在电镀铜体系中, SPS 做为酸性镀铜光亮剂, 其可提高施镀电流密度并使铜镀层结晶细化, 从而得到装饰性和功能性镀层。本实验利用硫化钠与硫磺反应制备二硫化钠, 然后将二硫化钠与 1,3-丙磺酸内酯反应制备 SPS, 并利用核磁共振氢谱对合成产物进行结构表征。

以硫化钠和1,3-丙磺酸内酯为原料合成含有S-S键的SPS，分为两步反应：首先以九水合硫化钠与硫磺反应生成二硫化钠的水溶液，然后以乙醇为溶剂，利用制备的二硫化钠在与1,3-丙磺酸内酯反应生成SPS。由于纯的二硫化钠为淡黄色粉末状晶体，具有很强的吸湿性，提纯困难，因此本实验利用硫化钠与硫磺反应，在常压下制备二硫化钠水溶液，并将制备得到的二硫化钠水溶液并直接应用于下一步反应，从而解决这一问题。



【仪器、药品及材料】

1. 仪器

电子天平，三口烧瓶（150mL），带磁力搅拌的恒温水浴锅，滴液漏斗，布氏漏斗，抽滤瓶，真空泵，烘箱，100ml烧杯，滤纸，核磁管

2. 试剂

硫化钠（ $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ）、无水乙醇、1,3-丙磺酸内酯，升华硫磺

【实验步骤】

1. 二硫化钠水溶液的制备

称取 18.00 g 硫化钠，加入 150 mL 三口烧瓶中，加入 18ml 的蒸馏水，在 55℃下搅拌溶解。随着硫化钠晶体不断溶解，溶液变为无色。当硫化钠完全溶解后，在 50℃下继续搅拌 0.5 h，再 1.3 倍硫化钠量的硫磺（23.40g），最初硫磺粉浮在液面上，随着反应不断进行，硫磺悬浮量不断减少，溶液逐渐变为红褐色，呈透明状态。

2. 聚二硫二丙烷磺酸钠的合成

往第一步合成的二硫化钠水溶液的三口烧瓶中倒入 75ml 的乙醇，开动磁力搅拌，溶液逐渐变为黄绿色悬浊液。在 40℃温度下滴加 1,3-丙磺酸内酯（总量为 1.7 倍硫化钠的量，30.60g），控制滴加速度，使其升温不会过快，滴加时间为 1.5 h 左右，滴加完毕后继续搅拌 1 h，得白色浆液，抽滤后放在真空干燥箱内 45℃干燥，得白色粉末。

3. 聚二硫二丙烷磺酸钠的结构表征

利用核磁共振氢谱对产物结构进行表征。制样方法：5 mg 产品，氘水制样。

【预习思考题】

- 1.按本实验方案，可能存在的副反应有哪些？
- 2.如何根据核磁共振氢谱来确认产物的结构？

阅读材料：酸性镀铜及其添加剂介绍：

常用的酸性硫酸盐镀铜体系，所使用的镀液成分包括硫酸铜、硫酸、氯离子以及有机添加剂。其中硫酸铜能提供铜离子，是镀液铜离子的主要来源；硫酸可以增强镀液导电性，减少阳极和阴极的极化；氯离子既可以帮助磷铜阳极溶解，又可以降低阴极极化，使镀层细致。有机添加剂主要有三类：加速剂、抑制剂和整平剂。加速剂（又称光亮剂），其作用为减小极化，促进铜的沉积、细化晶粒；抑制剂（又称载运剂）能增加阴极极化，降低表面张力，协助光亮剂作用；整平剂抑制高电流密度区域铜的沉积，达到整平效果。部分加速剂和抑制剂也同时具有整平作用，三类添加剂在电镀中扮演不同角色，相互配合，只有各添加剂达到

合适的比例才能使铜镀层获到很好的性能和效果。

参考文献

[1]杨永,张敏,刘鸿雁,干建群,区菊花.阴离子表面活性剂聚二硫二丙烷磺酸钠的合成[J].广州化学,2013,38(01):7-13.

实验三 铜基化学镀镍表面处理工艺

【实验目的】

1. 了解化学镀镍工艺前处理步骤的原理和作用
2. 掌握溶液的配制方法和各成分的作用
3. 掌握化学镀镍的基本原理并沉积镀层

【实验原理】

1. 除油

未经处理的铜片往往粘有油污,除油步骤主要通过三种方式共同作用除去,包括皂化作用、乳化作用和分散作用。皂化反应是可皂化油脂与除油液中的碱性物质发生化学反应而生成肥皂和甘油的过程。除油液中碳酸钠溶于水形成碳酸根离子,碳酸根离子水解形成碳酸氢根离子与氢氧根离子,磷酸钠在水中几乎完全分解为磷酸氢二钠和氢氧化钠。碳酸钠和磷酸钠产生的氢氧化钠促使油脂水解,形成溶于水的多元醇与脂肪酸钠,脂肪酸钠是一种表面活性剂,对油脂溶解起促进作用。

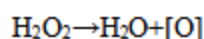
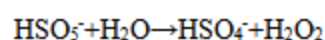
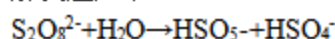
不可皂化油是不能用碱皂化的,但它们在表面活性剂的作用下能被乳化而形成乳浊液而除去。OP-10乳化剂是表面活性物质,具有乳化作用。首先是乳化剂吸附在油与溶液的界面,其中亲油基与铜表面的油污发生亲和作用;而亲水基则与除油水溶液亲和。在乳化剂的作用下,油污对铜表面的附着力逐渐减弱,在流体动力因素共同作用下,油污逐渐从铜表面脱离,而呈细小的液滴分散在除油液中,变成乳浊液,达到除去铜表面油污的作用。

表面活性剂还具有很好的分散和抗二次沉积性能,将脱落的油脂从铜表面剥离,漂浮在溶液表面,保持槽液的清澈与持续的除油能力。

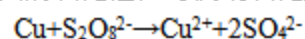
2. 微蚀

光滑的铜表面不利于镍层的结合力性能,需要通过微蚀液对铜表面适当咬蚀形成凹坑,增强铜镍界面的结合力。微蚀液中起到该作用的主要是过硫酸钠。过硫酸钠在水中溶解后,形成过硫酸根离子($S_2O_8^{2-}$),它的标准氧化电位为 2.05V,是通常使用的过氧化物中最强的氧化剂。

过硫酸钠在水溶液中发生水解反应如下:



因此,水解后的产物具有很强的氧化性,可使铜氧化并溶解,形成 $CuSO_4$ 。



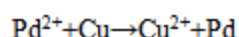
新生成的 Cu^{2+} 能加速微蚀速率: $Cu^{2+} + Cu \rightarrow 2Cu^+$

3. 酸洗

铜在空气中极易被氧化,氧化物将会降低金属层的导电能力。酸洗液是通过酸与氧化物反应以达到去除氧化物的目的。

4. 活化

铜表面对化学镀镍所用的还原剂次磷酸钠无催化活性,如果不对铜进行活化,化学镀镍反应将难以发生。钯是一种催化活性很好的金属,只需通过置换反应在铜表面沉积一层厚度极薄,肉眼几乎不可见的钯层,则对次磷酸钠的氧化反应有明显催化作用。钯置换反应方程式如下:

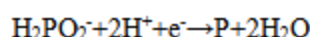


5. 化学镀镍

化学镀镍是借助次磷酸盐 (NaH_2PO_2),在高温 ($80\sim 100^\circ\text{C}$) 下使 Ni^{2+} 在 Pd 表面还原为金属,这种新生的 Ni 成为继续推动反应的催化剂,只要溶液中各种因素得到控制和补充,便可以得到任意厚度的镍镀层。这种反应称之为“自催化反应”。化学镀镍的电化学机理如下:

阳极反应: $\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

阴极反应: $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$



此外,还有 H^+ 还原为氢气的副反应,反应方程式为: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

新生态的 Ni 和 P: $3\text{Ni} + \text{P} \rightarrow \text{Ni}_3\text{P}$

实际上,化学镀镍沉积的镍层是镍-磷合金层。根据 P 含量(质量分数)的不同可将镍磷层分为低磷(小于 5%)、中磷(5%~8%)和高磷(大于 8%)镍磷层。通过改变反应条件可制备不同磷含量的镀层。一般地,当镍离子浓度较低时,镀层中磷含量随镍离子浓度增加而下降,当镍盐浓度维持正常用量范围内,对镀层中磷含量不再有影响,但镀层中磷含量几乎随镀液中次磷酸盐浓度($10\sim 40\text{ g/L}$)增加而呈直线上升。即使化学镀镍的镀液组成相同,也会因 pH 值不同而使镀层中磷含量有大的变化, pH 值从 3.5 升高到 5.5 时,磷含量可从 14.6% 降到了 7.5%。

为维持镀液的稳定性,通常需要添加络合剂、稳定剂和缓冲溶液。乳酸、DL-苹果酸是一种配位体,分子中含有羟基、羧基,用于控制可供反应的游离镍和抑制亚磷酸镍的沉淀,微量的醋酸铅也可起到稳定镀液的目的。丁二酸钠、柠檬酸三钠、无水乙酸钠是一种缓冲剂,由于在化学镀镍反应过程中,副产物氢离子的产生导致镀液 pH 值会下降,所以为了稳定镀速和保证镀层质量,镀液必须具备缓冲能力。柠檬酸三钠、无水乙酸钠也是促进剂,可以加速沉积速度。

【仪器、药品及材料】

1. 仪器

电子天平、250 mL 烧杯、250 mL 容量瓶、25 mL 量筒、1 mL 和 5 mL 移液管、玻璃搅拌棒、塑料镊子、数显恒温水浴锅、移液枪、吹风机、真空干燥器、pH 试纸

2. 试剂

碳酸钠 (Na_2CO_3)、磷酸钠 ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、硅酸钠 (Na_2SiO_3)、OP-10 乳化剂、硫酸、过硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、次亚磷酸钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、无水乙酸钠、柠檬酸三钠 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、乳酸、丁二酸钠、DL-苹果酸、氯化钯、氯化铵

【实验步骤】

1. 溶液的配制

除油液:称取碳酸钠 4 g 加到盛有 150 mL 蒸馏水的烧杯中,搅拌溶解后再称取磷酸钠 3.75 g 加入,继续搅拌,溶解后称取硅酸钠 2.5 g 加入,搅拌溶解,然后移入 250 mL 容量瓶定容至。用移液枪量取 0.25 mL OP-10 加入到上述容量瓶中,摇匀使 OP-10 溶解到水中并分布均匀,摇匀过程中产生大量泡沫为正常现象。

微蚀液:称取 15 g 过硫酸钠加入到盛有 150 mL 蒸馏水的烧杯中,搅拌溶解。用量筒量取 12.5 mL 浓硫酸缓慢加入,注意用玻璃棒引流和搅拌,待溶液冷却至室温,转移到 250

mL 容量瓶定容。

酸洗液：用量筒量取 7.5 mL 浓硫酸缓慢加入到盛有 150 mL 蒸馏水的烧杯中，注意用玻璃棒引流和搅拌，待溶液冷却至室温，转移到 250 mL 容量瓶定容。

活化液：首先配制一份钯原液供所有同学使用，将 1 g 氯化钯加入到稀盐酸（浓度未定）中溶解，再加入 0.1 g NH_4Cl ，转移到 100 mL 容量瓶中用纯水定容。其余每组同学用移液管移取 2.5 mL，再定容至 250 mL。

中磷镀镍液：分别称取或量取 1.25 g 苹果酸，5 g 硫酸镍，1.25 g 无水乙酸钠，2.5 g 柠檬酸三钠，1.25 g 丁二酸钠，2 mL 乳酸，6.25 g 次亚磷酸钠，适量醋酸铅原液（原液浓度未定，定容后为 1 ppm），依次加入到盛有 150 mL 蒸馏水的烧杯中，当前一种试剂基本溶解后才可加入下一种试剂。最后用氨水调节 pH 至 5.0，转移到 250 mL 容量瓶定容。

高磷镀镍液：分别称取或量取 1.25 g 苹果酸，5 g 硫酸镍，1.25 g 无水乙酸钠，2.5 g 柠檬酸三钠，1.25 g 丁二酸钠，2 mL 乳酸，10 g 次亚磷酸钠，适量醋酸铅原液（原液浓度未定，定容后为 1 ppm），依次加入到盛有 150 mL 蒸馏水的烧杯中，当前一种试剂基本溶解后才可加入下一种试剂。最后用氨水调节 pH 至 3.5，转移到 250 mL 容量瓶定容。

2. 镍层的制备

裁剪适当大小的单面覆铜板 2 块，首先按下列流程前处理：除油（60°C，5min）→水洗（25°C，2min，2 次）→微蚀（25°C，1min）→水洗（25°C，2min，2 次）→酸洗（25°C，2min）→水洗（25°C，2min，2 次）→活化（25°C，10s）→水洗（25°C，2min，2 次）

随后每种镀镍液各放 1 块覆铜板进行化学镀镍，在 80°C 条件下反应 30min。反应结束后取出水洗两次，冷风吹干，放入真空干燥器存放以待下次实验。

【预习思考题】

1. 从电极电位的角度分析为何 Pd^{2+} 能够置换 Cu？
2. 每两个工艺之间的水洗目的是什么？
3. 当镀镍液分解，该用何种试剂处理以除去在烧杯内壁沉积的镍层？为什么？

阅读材料：PCB 表面处理工艺简介

热风整平又称喷锡，将线路板浸到有熔融焊料的焊料槽中，然后线路板从两个空气刀中间通过，空气刀产生的热压缩空气能够将板面多余的焊料吹去，形成光滑均匀的锡层，也能吹去孔内多余的焊料，不堵塞孔。热风整平获得的锡层使用寿命长，分布均匀，对风刀的角度及风速调控可以很方便控制锡层的厚度。但喷锡操作过程中使用的助焊剂容易残留在锡层中，焊料槽中的温度很高，也容易造成线路板变形，影响使用性能。

从环保的角度出发，化学镀锡消除了喷锡工艺锡铅合金镀层中铅的污染，绝大部分镀锡反应温度在 60°C 以下，明显比喷锡时的温度 250°C 低，因此对线路板的损害更小，线路板不需要很高的耐热性能。

有机可焊性保护膜（OSP）又称护铜剂、耐热预焊剂，是通过化学方法在铜面上形成一层保护膜，因此保护膜与铜面之间是通过化学键连接的，比物理连接更为可靠，该保护膜具有防氧化防硫化功能，在焊接时又容易被助焊剂溶解除去。OSP 工艺完全取代铅的使用，符合环保要求，使用的材料也较为安全，维护、焊料费用、返修费用可降低 15%~35%。但 OSP 工艺对工人操作要求高，一旦人体汗液与 OSP 接触，将会造成 OSP 的分解。

化学镀银成本与浸锡相当，但不会有锡须产生，镀层也较为均匀，适合焊接和键合，是一种物美价廉的表面处理工艺。化学镀银得到的银厚度为 0.1 μm ~0.5 μm ，镀银过程可能有铜/银电极和银迁移的发生，这些都需要防止产生。银层对硫化物和卤化物较为敏感，硫化物会使银面变黄，卤化物会使银面变黑。

化学镀金（ENIG）、化学镀钯金（ENEPIG）和电镀金都是以金作为保护层，具有优异的

耐腐蚀性能,但是成本受贵金属价格波动影响较大,成本也较高,特别是ENEPIG工艺,是所有表面处理工艺中成本最高的,主要用于高精密仪器的PCB保护。

参考文献

[1]姜晓霞,沈伟.化学镀理论及实践[M].国防工业出版社,2000.

实验四 中、高镍含量镍磷层的性能对比

【实验目的】

1. 了解金属在盐雾中的腐蚀原理
2. 掌握金相显微镜和盐雾测试箱的操作流程
3. 认识磷含量对镍磷层的形貌和耐腐蚀性能的影响

【实验原理】

1. 金相显微镜成像机理

目前金相显微镜是研究金属显微组织的最基本的仪器之一,其中种类很多,但基本原理大致相同。首先自灯泡发出一束光线,经过聚光镜的会聚及反光镜的反射,将光线均匀地聚集在孔径光栏上,随后经聚光镜再度将光线聚集焦在物镜的后面,最后光线通过物镜而使物体表面得到照明。从物体反射回来的光线又通过物镜和补助透镜,由半反射镜反射后,在经过辅助透镜及棱镜等一系列光学元件构成一个倒立放大的实像。但这一实像还必须经过目镜的再度放大,这样观察者就能从目镜中看到物体表面被放大的像。

2. 镀层腐蚀机理

腐蚀按其作用的机理不同,分为化学腐蚀、电化学腐蚀和物理腐蚀。盐雾中金属基本不存在物理腐蚀,单纯的化学腐蚀也较少见,往往和电化学腐蚀并存。在外界条件作用下,化学腐蚀极易转化为电化学腐蚀。

电化学腐蚀是金属与介质之间由于电化学作用而引起的破坏。它包括以下两个互为依存电化学反应。

阳极反应: $Me \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$

金属以离子状态进入介质,把电子留在金属上,这是一个失去电子的氧化反应。

阴极反应: $D + ne^{-} \rightarrow De$

金属上留下的电子被介质中的某些物质取走,这些取走电子的物质叫去极剂,用D表示,如 H^{+} 、 O_2 等,这是一个得到电子的还原反应。

盐雾中只要有两种不同的金属接触,化学活性较大的金属就成为阳极,发生溶解遭到腐蚀,化学活性小的金属则成为阴极,不被腐蚀。在实际中,镀层由于具有一定孔隙,缝隙内外氧气浓度不同,可构成氧浓差电池,电解质溶液还可以进入孔隙中形成腐蚀微电池。金属表面由于其电化学的不均匀性,如金属中含有杂质,金属组织不均一等,致使在与电解质溶液接触时也会形成许多微小电极而组成电池。

【仪器、药品及材料】

1. 仪器

金相显微镜、盐雾测试箱

2. 试剂

氯化钠

【实验步骤】

1. 腐蚀前镍层微观形貌观察

(1) 肉眼观察镀层外观，随后将镍层放在金相显微镜载物台上，打开照明开关（显微镜下方左侧）。

(2) 检查将目镜/摄影切换杆 1（标识：）的位置状态，推入表示可以进行双目镜观察。

(3) 将检偏器拉杆 2 推入，检偏镜移出光路，（如标识“O”）。将起偏器 2 拉出，起偏镜移出光路。

(4) 调节目镜的角度，使双目镜间距与观察者的瞳距一致（当通过两个目镜观察时，目镜内的视场为两个交叉圆，变为一个圆时，间距合适）。

(5) 转动镜头转换器，选择倍数最小的物镜。调节载物台的位置，使物镜镜头对准镀层。

(6) 调节粗准焦螺旋，使视场大概清晰；再调节细准焦螺旋，使视场清晰。调节亮度旋钮（显微镜下方右侧），使亮度适合观察。转动镜头转换器，切换高倍物镜，重复步骤 6，直至调到合适的观察倍数。

(7) 将目镜/摄影切换杆 1（标识：）拉出，将镜头数据线 with 电脑主机连接，打开摄影软件即可进行摄影。分别在 100、200 和 500 倍放大倍数下拍摄。

(8) 完成一种磷含量镀层的拍摄后，将转动镜头转换器调至放大倍数最小的物镜，更换另一种磷含量镀层，配合粗准焦螺旋、细准焦螺旋和镜头转换器拍摄。

2. 盐雾模拟腐蚀环境

(1) 打开电源开关，控制面板上方试验室缺水灯，缺盐水灯，压力桶缺水亮灯亮时表示对应区域缺水，必须将每个提示缺水部位补充满水以及盐水。

试验室缺水灯亮灯：表示试验室缺水，加自来水即可，加至试验室缺水灯灭为止。

缺盐水灯亮灯：表示盐水桶里没有盐水。首先配制盐水，将 500g 氯化钠加入到 9500mL 蒸馏水中，玻璃棒搅拌均匀，从试药入口注入，直至缺盐水灯灭为止。

压力桶缺水灯亮灯：表示压力桶里缺水。压力桶隐藏在配电箱里面，加水之前先把仪器后面的红色球阀打开，直接从压力桶手动加水处（漏斗状加水口）加自来水，加至压力桶缺水灯灭为止，然后关好红色球阀。

(2) 把水封槽的水加至能把透明亚克力盖子四周淹没。所有的水加好后，打开操作开关，试验室与压力桶温度显示，将试验室温度设定 35℃，压力桶温度设定 47℃。温度设定好后，将 V 型的置物架与黑色 O 型的支物棒放好，把测试样品放到这两层上面，盖上盖子。

(3) 样品放好后，打开喷雾开关，压力表有压力显示，通过调节调压阀把喷雾压力调节在 1 kg/cm²。注意此喷雾压力不能超压，即不要超过 1 kg/cm²，超压容易爆管，压缩空气入口设定的压力是 2 kg/cm²。

(4) 在计时器上设定需测试的时间 24 小时，打开计时开关，到达时间后自动结束试验。

3. 腐蚀前镍层微观形貌观察

肉眼观察腐蚀后的两种镀层，随后使用金相显微镜进行观察。

【预习思考题】

1. 理论上镍磷镀层磷含量与镀层耐腐蚀性能有何种关系？
2. 镍磷层制备后不放在真空干燥器储存会对本次实验有什么影响？

阅读材料：镀层耐腐蚀性能测试方法简介

除上述盐雾测试方法外，常用的镀层耐腐蚀性能测试方法还有以下三种。

二氧化硫暴露实验：使试样在含有二氧化硫的气氛中暴露一定实验周期，这种条件下，

镀层孔隙处容易被腐蚀,而镀层连续而无孔隙的区域则不受影响。具体实验方法如下:选择一个易于控制大气组成的容器如 10 L 玻璃干燥器,支架选用泡沫作为支架,将待测试片悬挂于支架上。在容器中先加入 200 g/L 的硫代硫酸钠溶液 200 mL,再迅速加入 1:1 的稀硫酸 100 mL,然后把试片放入容器,立即关闭容器,并轻轻摇动,使溶液充分混合并反应生成二氧化硫气体。样品试片的放置与液面距离不小于 75 mm,与容器内壁距离不小于 25 mm。实验周期为 16~24h,终止后取出试片,观察试片表面是否被腐蚀。本实验应在通风橱中进行。

塔菲尔 (Tafel) 曲线测试:利用电化学工作站描述极化条件下电极电位与电流之间的关系。具体的实验方法如下:测试前试片放入丙酮中浸泡 5min 去除镀层表面油污,之后以 3.5% NaCl 溶液作为电解质溶液,选择合适的测试电位范围和扫描速率进行测试。若测出的自腐蚀电位越高,说明镀层越难发生腐蚀,测出的腐蚀电流密度越高,说明镀层发生腐蚀时速率越快。

电化学阻抗 (ESI) 测试:同样利用电化学工作站进行测试。与塔菲尔曲线测试类似,测试前需试片放入丙酮中浸泡 5min,测试时以 3.5% NaCl 溶液模拟腐蚀环境。选择合适的初始电位、扰动振幅和施加的信号频率进行测试。若测试结果已 Nyquist 图显示,一般出现的是若干个电化学圆弧,圆弧半径越大,说明电化学反应电阻越大,该镀层耐腐蚀性能越好。

参考文献

[1]李俊英,马勇.卤水对金属的腐蚀[J].山东轻工业学院学报(自然科学版),1997(02):34-40.

实验五 印制电路板免清洗环保助焊剂的制备及应用

【实验目的】

1. 了解助焊剂的发展趋势;
2. 掌握免清洗环保助焊剂的合成;
3. 掌握助焊剂的使用。

【实验原理】

液体助焊剂的主要成分有活性剂、溶剂、表面活性剂和成膜剂,其他助剂成分也时有添加,具体成分设计会根据钎焊设备与工艺、无铅钎料种类、焊盘可焊性、焊接质量要求等条件的变化进行调整和优化。

液体助焊剂中不同组分所发挥的作用不同,但组分间也存在着相互影响的关系。活性剂的作用在于去除钎焊金属表面的氧化层,为钎料在母材表面的润湿和界面原子间的相互扩散创造条件。溶剂用于溶解助焊剂的其他助剂,使各组分均匀分散,同时溶剂也是活性剂的主要电离环境。表面活性剂可以显著降低液体助焊剂的表面张力。成膜剂在钎焊过程中可在焊盘表面形成一层致密的有机膜,将焊接环境与大气环境相隔离,在焊接过程中起到保护作用,防止熔融钎料及焊盘金属的氧化。缓蚀剂:多为吡咯类含氮有机物,如苯并三氮唑,常温下可与铜离子发生络合反应,生成的疏水性薄膜覆盖在铜质焊盘表面,有效抑制进一步腐蚀的发生,合理浓度的缓蚀剂能实现对破损保护膜的及时修补。阻燃剂:添加在醇基助焊剂中,提高液体助焊剂的抗燃性,降低助焊剂使用过程中存在的火灾隐患。光亮剂:使焊点光亮,

电路板更加美观，多加入三乙醇胺。消光剂：使焊点消光，预防焊点质量检测对操作人员视力的损伤，消光助剂多选用硬脂酸和硬脂酸盐，脂肪酸盐在冷却时在焊点表面析出微细晶体，从而达到消光目的。

【实验仪器、药品】

1. 仪器

磁力搅拌器、烧杯（100ml）

2. 药品

药品	质量百分比
有机酸（丁二酸：戊二酸：己二酸=2：5：5）	3.0-4.0wt%
有机胺（三乙醇胺）	0.2wt%
非离子型表面活性剂 OP-10	0.4wt%
助溶剂（异丙醇：乙二醇：二丙二醇丁醚=2:1:1）	5.2wt%
溶剂（去离子水）	其余 wt%
缓蚀剂（苯并三氮唑）	微量
光亮剂（三乙醇胺）	微量

【实验步骤】

助焊剂的合成

1. 取一个干净的 100ml 的烧杯，加入约 20ml 去离子水；
2. 加入 5.2wt%的助溶剂，用磁力搅拌器进行搅拌溶解；
3. 待助溶剂完全溶解后，加入有机酸和有机胺以及表面活性剂，搅拌 20min；
4. 待活性剂和表面活性剂完全溶解后，再加入其他助剂，继续搅拌至固体溶质完全溶解
5. 停止搅拌；
6. 静置后过滤。

助焊剂性能评估：

表观物性	外观、颜色、物理稳定性、比重/密度、闪点
含量测试	水萃取液电阻率、酸值、卤素含量、固体含量
助焊性	扩展率/润湿时间和最大润湿力/铺展面积
腐蚀性	铜板腐蚀、铜镜腐蚀
焊后可靠性	干燥度、离子残留度、表面绝缘电阻 SIR、电化学迁移 ECM、防霉测试

参考文献

- [1]何杰. 无铅电子组装水基液体助焊剂的设计与制备[D]. 华南理工大学, 2012.
- [2]邓涛. 免清洗助焊剂与 SnAgCu 无铅焊膏的制备及其性能研究[D]. 中南大学, 2012.

实验六 PCB 盲孔镀铜工艺的研究

【实验目的】

1. 了解 PCB 盲孔填充的原理；

2. 掌握盲孔电镀的操作；
3. 学会改善填孔的配方和工艺条件；
4. 掌握金相切片的操作。

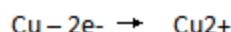
【实验原理】

电镀铜填盲孔已成为当今电气互连技术中的主要技术之一,电子工业和计算机工业的高速发展及航空工业的电子元件的高效电磁干扰屏蔽的要求极大地推动了盲孔填铜的研究。

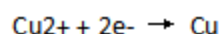
在电镀铜中,常用的电镀液为酸铜镀液,其基本成分为硫酸铜,硫酸,超纯水。如果镀液中仅含有上述基础成分,那么最终不能很好的实现盲孔的自下而上的填充,并且电镀上的铜比较粗糙,不能很好的实现电路连接。经过多年的研究,在基础电镀液中加入四种添加剂即可很好的改善填孔效果,这四种添加剂分别是光亮剂(也叫加速剂 *accelerator*),抑制剂(*suppressor*),整平剂(*leveler*)和氯离子(Cl^-)。加速剂一般是含硫化合物,如聚二硫二丙烷磺酸钠(*SPS*);抑制剂一般是聚醚类、聚醇类的高聚物,也属于表面活性剂,如聚乙二醇(*PEG*);整平剂一般为含氮的化合物,如健那绿(*JGB*)。

电镀铜时,电极上发生的反应如下,

阳极:



阴极:



电流密度(*ASD*)(A/dm^2)与电流(*I*)(A)的换算: .

$$I = \text{ASD} \times S \times 2$$

【实验仪器, 药品】

1. 仪器

赫尔槽、哈林槽、稳流电源、磷铜阳极、阴极试片、烧杯(250ml、500ml、1000ml)、玻璃棒、移液器,磨抛机,金相显微镜,电脑

2. 电镀液配方

药品	含量
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	180~240 g/L
浓硫酸	30~60 g/L
氯离子	20~100 mg/L
加速剂 <i>SPS</i>	0.5~3.0 mg/L
抑制剂 <i>PEG</i>	200-400 mg/L
整平剂 <i>JGB</i>	0.1~2.0 mg/L

3. 其他药品试剂:

- (1) 氧化蚀刻液: 含 56g/L 的过硫酸钠, 84g/L 的硫酸
- (2) 酸液: 128g/L 的硫酸溶液
- (3) 微蚀液: 含 NH_4Cl , 浓氨水和过氧化氢
- (4) 环氧树脂、固化剂

【实验步骤】

1. 电镀液的配置: 用天平称取 220g 的硫酸铜晶体于 1L 的烧杯中, 再加入约 800ml 的超纯水, 用玻璃棒搅拌溶解; 用 250ml 的烧杯称取 40g 的浓硫酸, 然后转移入硫酸铜溶液中; 加超纯水至 1L 的刻度线; 备用。

2. 电镀前处理：取出两块磷铜阳极板和一块阴极试片，先用氧化蚀刻液浸泡约 10 s，然后分别用去离子水和超纯水冲洗 3 遍。冲洗后，将磷铜阳极和阴极试片都放在高浓度硫酸溶液中保存，备用。
3. 拉缸：往哈林槽中倒入 1 L 配制好的硫酸铜电镀液，将磷铜阳极放置在哈林槽的两侧固定端，将阴极试片夹放到哈林槽的中间，打开空气压缩机以对溶液进行鼓泡搅拌，连接直流电源，使用恒流档位，调节电流为 0.66 A，进行 10 min 的拉缸。
4. 电镀填孔：分别用移液器取适量的加速剂、抑制剂、整平剂和氯离子到哈林槽中，并搅拌均匀。将夹有盲孔样品铜片的阴极片替换到哈林槽中，接通电路，调解合适的电流，进行电镀。
5. 制作切片：将电镀后的样品片用夹子固定，放入模具中，倒入胶水，做成切片模具。
6. 金相拍照：利用磨抛机将切片磨至盲孔的最大横截面处，并抛光至截面无明显划痕，然后用微蚀液蚀刻横截面 10 s，用水冲洗残余微蚀液，擦干。将金相显微镜连接电脑，对盲孔横截面进行拍照（显微镜的操作见附录 1），并对孔进行参数测量。

【预习思考题】

1. 电镀铜中的实验变量有哪些？请一一列出。
2. 电镀填孔前的拉缸操作的目的是什么？

附录 2：金相显微镜使用说明

1. 打开照明开关（显微镜下方左侧）。
2. 检查将目镜/摄影切换杆 1（标识：）的位置状态，推入表示可以进行双目镜观察。
3. 将检偏器拉杆 2 推入，表示检偏镜移出光路，（如标识“O”）。
4. 将起偏器 2 拉出，表示起偏镜移出光路。
5. 调节目镜的角度，使双目镜间距与您的瞳距一致。（当通过两个目镜观察时，目镜内的视场为两个交叉圆，变为一个圆时，间距合适）
6. 转动镜头转换器，选择倍数最小的物镜。
7. 调节载物台的位置，使物镜镜头对准被观察物。
8. 调节粗准焦螺旋，使视场大概清晰；再调节细准焦螺旋，使视场清晰。
9. 调节亮度旋钮（显微镜下方右侧），使亮度适合观察。
10. 转动镜头转换器，切换高倍物镜。
11. 重复步骤 7-9，直至调到合适的观察倍数。
12. 观察样品。
13. 当需要进行摄影时，将目镜/摄影切换杆 1（标识：）拉出，将镜头数据线与电脑主机连接，打开摄影软件即刻进行摄影。