

添加剂对甲基磺酸盐镀锡电沉积过程的影响

靳佳琨

(天津滨海职业技术学院, 天津 300451)

[摘要] 为了探讨添加剂对锡电沉积的作用机理,运用循环伏安法、计时安培法和阴极极化曲线法研究了添加剂2-巯基苯并噻唑对锡电沉积过程的影响。结果表明锡的电沉积过程经历了晶核形成过程,其电结晶按照三维瞬时成核方式进行,加入添加剂没有改变锡的电结晶机理,对锡的电沉积过程起阻化作用,但有利于晶核的形成,从而可以得到结晶细致的镀层。

[关键词] 镀锡;电沉积;2-巯基苯并噻唑

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)05-0053-03

Effect of Additive on the Process of Tin Electrodeposition in Methanesulfonate Solution

JIN Jia-kun

(Tianjin Binhai Polytechnic Institute, Tianjin 300451, China)

[Abstract] In order to discuss the reaction mechanism of additive on tin electrodeposition, the effect of additive 2-mercaptobenzothiazole on the process of tin electrodeposition were studied using cyclic voltammetry, chronoamperometry and cathode polarization methods. The results indicate that tin crystal cell is formed by the mode of three-dimensional instantaneous nucleation. The mechanism of electrocrystallization is not changed after adding additive, and it produces an inhibition of the tin deposition, but the additive is good at the form of crystal cell, so the plating layer with fine morphology is obtained.

[Key words] Tin plating; Electrodeposition; 2-mercaptobenzothiazole

0 引言

随着经济全球化的进一步推进和中国劳动力的低成本优势,中国逐渐成为世界制造业中心,其中高新技术产业和信息电子产业的发展尤为迅速,例如我国2003年PCB(印制线路板)产品销售额突破60亿美元,首次成为世界第二大PCB生产国,2005年PCB销售额达到100亿元左右,近几年平均增速超过25%,按照这种速度预计2010年能够超过日本成为世界PCB第一生产大国。电子产业的快速发展带动了相关产业的发展,例如IC引线架、连接器、片状电容或片状电阻等电子部件为了提高可焊性要进行锡铅合金电镀,从而促进了电镀产业的发展。鉴于重金属铅对环境及人们健康有很大的危害,世界各国相继颁布法律法规来限制产品加工过程中铅的使用,例如欧共体的RoHS规定、WEEE指令和日本的《化学品管制法规》。这些法规的实施使中国电镀行业面临严峻的挑战,为了促进电镀行业与环境的可持续发展,电镀工作者一直在致力于锡铅合金替代工艺研究,其中甲基磺酸盐镀纯锡以其工艺本身镀液简单、成本较低等优点而成为锡铅替代工艺的首选,为了进一步提高锡镀层的品质,许多电镀工作开始了镀锡添加剂的开发研究^[1-6],并且取得了较好的结果,但是这些添加剂对锡电沉积过程的作用

机理并不是很清楚。因此,我们采用电化学方法研究了添加剂2-巯基苯并噻唑对锡电沉积过程的影响规律,希望对镀锡添加剂的筛选工作有一定的指导意义。

1 试验方法

1.1 镀液组成

甲基磺酸亚锡(以锡计50~70g/L),甲基磺酸200~250g/L,2-羟基丁基-1-磺酸等烷醇基磺酸(有机酸,提高镀液导电性和稳定性)30~50g/L,聚氧乙烯烷基芳基醚非离子表面活性剂(提高镀液性能,获得光滑镀层)1g/L,邻苯二酚0.5g/L,2-巯基苯并噻唑0.5g/L。

1.2 电化学测试

试验采用三电极体系,研究电极为直径4mm的玻碳电极,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。电化学测试采用电化学工作站CHI600B,其中循环伏安曲线和阴极极化曲线扫速为10mV/s。研究电极前处理步骤为:砂纸打磨→5#金相砂纸打磨→6#金相砂纸打磨→撒有粒径为0.04μm的Al₂O₃粉末的细绒布抛光→丙酮洗→蒸馏水洗→超声波清洗→测试。

2 结果与讨论

2.1 玻碳电极上锡的电沉积过程

常温下测得镀液中加入添加剂2-巯基苯并噻唑0.5g/L前

[收稿日期] 2007-06-23

[作者简介] 靳佳琨(1981-),男,天津人,讲师,学士,从事表面工程研究及计算机硬件网络研究。

后的循环伏安曲线如图1所示,其中曲线a为未加添加剂的循环伏安曲线,曲线b为加入添加剂后的循环伏安曲线。

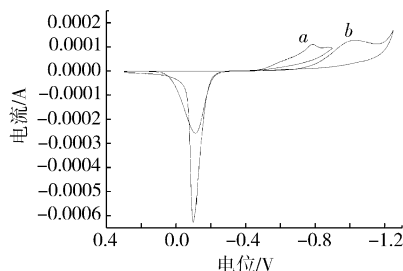


图1 玻碳电极在甲基磺酸盐镀液中的循环伏安曲线
Figure 1 Cyclic voltammograms of tin electroplating on glassy carbon electrode from methanesulfonate solution

由图1可以看出,未加添加剂时,电位-0.5V左右开始锡的析出,随着电位的进一步负移,在电位-0.8V左右出现一个明显的还原峰,当电位反向扫描至电位-0.1V左右时,锡开始阳极溶解,并且在阴阳极过程中出现曲线的相交,即存在着感抗环,说明锡电沉积经历了成核过程。加入添加剂之后,锡的析出电位负移至-0.7V左右,阳极溶解峰电位也稍有正移,说明添加剂的加入增强了阴极极化,阻碍了锡的电沉积过程。

2.2 玻碳电极上锡的电结晶行为

在常温下测得不同恒电位-1.25V、-1.27V和-1.29V下的电流-时间曲线如图2所示。

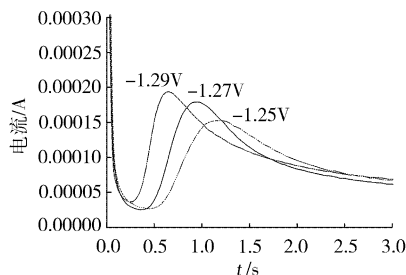


图2 玻碳电极上锡电沉积的电流-时间暂态曲线

Figure 2 Current-time curves of tin electrodeposition on glassy carbon electrode

由图2可以看出,在输入恒定电位初期,由于电极表面双电层的充电,电流从零迅速跃迁到一个大电流值,随着双电层充电的逐步完成,电流快速下降到最低值(0.000025A左右),这时在玻碳电极上有晶核的形成,晶核形成后晶体的生长过程所需过电位较低,所以电流又开始逐步增大,其中电流应该包括成核电流和晶体的生长电流两个部分。随着反应的进行,电极表面金属离子浓度逐渐降低,浓差极化逐渐取代电化学极化的主导地位,从而出现一个峰电流,当锡离子达到极限扩散时,曲线趋向于一个平稳的电流。同时由图可以看出,当电位增大时,过电位增大,所以峰电流 I_m 增大,达到峰电流的时间(t_m)缩短。

Scharifker假设电极上随机分布的半球形晶核在扩散控制下长大,每个晶核周围逐渐扩展的区域内不能形成新晶核,并考虑扩展区的重叠,推导出了扩散控制条件下的恒电位暂态曲线的无因次(I/I_m)-(t/t_m)关系式。

三维瞬时成核:

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2 \quad (1)$$

三维连续成核:

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)]\}^2 \quad (2)$$

式中, I 为暂态电流, t 为暂态时间, t_m 为暂态电流达到最大值 I_m 时所需的时间。

将以上三维瞬时成核和连续成核的标准关系式作图,可得到图3中的标准成核曲线a和曲线b,同时将图2电流时间暂态曲线进行无因次处理与标准曲线进行比较。

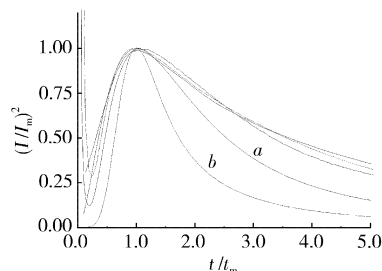


图3 对应于图2的无因次处理曲线和标准成核曲线

Figure 3 Non-dimensional curves of the data in figure 2 and standard nucleation curves

由图3可知,3个电位下玻碳电极上锡电沉积的无因次处理曲线均接近于三维瞬时成核标准曲线,说明锡的电结晶过程主要按照三维瞬时成核方式进行。

2.3 添加剂对玻碳电极上锡电沉积行为的影响

在甲基磺酸盐镀锡溶液中加入0.5g/L的2-巯基苯并噻唑,测试其电流-时间暂态曲线,结果如图4。

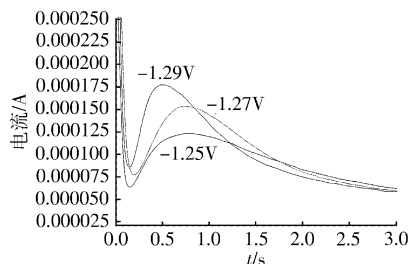


图4 加入添加剂后玻碳电极上锡电沉积的电流-时间暂态曲线

Figure 4 Current-time curves of tin electrodeposition

由图4看出,加入添加剂之后,在阶跃电位-1.25V、-1.27V和-1.29V的暂态曲线也都出现峰值,但是峰值电流都降低,例如阶跃电位-1.27V的峰值电流 I_m 由0.000175A降低到0.000150A,同时其 t_m 也大幅度缩短,说明添加剂的加入阻碍了锡的电沉积过程。但由图5可以看出,添加剂的加入并没有改变锡的电沉积机理,依然是按照三维瞬时成核方式进行。

根据以上暂态曲线测试结果以及以下公式可以计算扩散系数 D 和晶核数密度 N 。

$$k = \left| \frac{8c\pi m}{\rho} \right|^{1/2} \quad (3)$$

$$D = \frac{I_m^2 t_m}{0.1629(zFc)^2} \quad (4)$$

$$N = \frac{1.2564}{t_m \pi k D} \quad (5)$$

其中, c 为金属离子浓度, mol/L; m 为金属摩尔量, g/mol; ρ

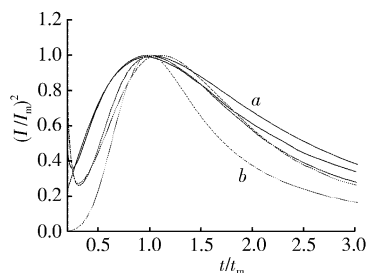


图5 对应于图4的无因次处理曲线和标准成核曲线

Figure 5 Non-dimensional curves of the data on glassy carbon electrode after adding additive in Figure 4 and standard nucleation curves
为金属密度, g/dm^3 ; z 为反应电子数, F 为法拉第常数。计算的结果见表1。

表1 加入添加剂前后玻碳电极上锡电沉积暂态电流的试验结果

Table 1 Results of transient current of tin electrodeposition on glassy carbon electrode with and without additive

阶跃电 压/V	添加剂/ ($g \cdot L^{-1}$)	t_m/s	$I_m/(\times 10^{-3} A)$	$I_m^2 t_m/(\times 10^{-6} A^2 \cdot s)$	$N/(\times 10^{19} cm^{-2})$	$D/(\times 10^{-9} cm^2 \cdot s^{-1})$
-1.25	0	1.1477	1.221	1.711	0.610	1.3158
	1	0.8654	0.9845	0.839	1.648	0.6452
-1.27	0	0.9346	1.429	1.908	0.671	1.4672
	1	0.6730	1.205	0.973	1.828	0.7482
-1.29	0	0.6362	1.544	1.517	1.240	1.1666
	1	0.4973	1.414	0.994	2.421	0.7644

由表1看出,加入添加剂之后,其扩散系数降低,晶核数密度增大,这是因为添加剂2-巯基苯并噻唑在玻碳电极与溶液界面发生吸附,阻碍了金属锡离子向电极表面的迁移,增大电极反应的不可逆性,从而晶核数密度增大,说明辅助络合剂的加入有利于晶核的形成,从而可以获得细致、致密的镀层。同时,在同一体系中当增大阶跃电位,其晶核数密度均增大,说明过电位的增大,也有利于晶核的形成。

2.4 添加剂对锡电沉积阴极极化的影响

添加剂加入前后的阴极极化曲线测试结果如图6,其中研究电极改为铜电极。

由图6可见,在加入添加剂之前,锡的开始析出电位为-0.2V左右,加入添加剂之后,析出电位负移至-0.4V左右,且同一电

位下的极化电流明显降低,即阴极极化明显增强。因为添加剂在电极表面发生吸附,阻碍了溶液中活性金属离子向反应界面的扩散或迁移,从而界面的反应离子浓度减少,反应电流减少,阴极极化增强。

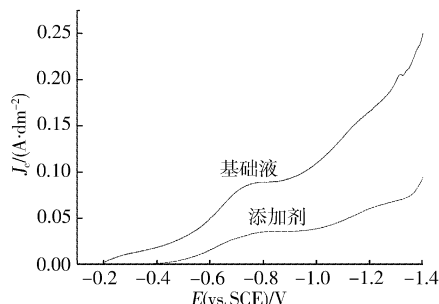


图6 添加剂加入前后锡电沉积的阴极极化曲线

Figure 6 Cathod polarization curves of tin electrodeposition with and without additive

3 结论

甲基磺酸盐镀锡电沉积过程经历了成核过程,且按照三维瞬时成核方式进行,加入添加剂后并没有改变锡的电结晶机理,仍然是按照三维瞬时成核方式进行;添加剂的加入增大了阴极极化,阻碍了锡的电沉积过程,但晶核数密度增大,即添加剂有利于晶核的形成,从而可以得到结晶细致的镀层。

[参考文献]

- [1] 江波, 洗爱平. 锡镀层表面晶须问题的研究现状与进展[J]. 表面技术, 2006, 35(4): 36-38
- [2] 李立清. 甲基磺酸盐电镀锡合金工艺[J]. 电镀与环保, 2005, 25(2): 19-20
- [3] 刘毅强, 贺东平. 新型镀锡添加剂的研制与开发[J]. 电镀与精饰, 1999, 21(3): 13-15
- [4] 贺岩峰, 孙江燕, 赵会然, 等. 引脚可焊性镀层无铅纯锡高速电镀添加剂的开发[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(12): 8-12
- [5] 陈华茂, 吴华强. 一种多功能镀锡添加剂镀液性能的研究[J]. 安徽师范大学学报, 2001, 24(3): 269-270
- [6] 贺岩峰, 孙江燕, 赵会然, 等. 无铅纯锡电镀晶须产生的原因和控制对策[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(3): 44-46

2008年《表面工程资讯》征订启事

《表面工程资讯》杂志系表面处理行业第一本国内外公开发行的资讯类刊物,报道现代表面技术(如表面涂层技术、表面改性技术、表面薄膜技术等)的现状与未来发展趋势,以及与表面处理密切相关的环境保护、清洁生产、节能降耗等热点问题。涉及电镀与化学镀、腐蚀与防护、涂料与涂装、热喷涂与热喷涂、摩擦与磨损、防锈与润滑、激光表面强化、纳米涂层等相关专业的高新技术成果推广与转让、产品性能检测与评价、工艺和质量控制等,同时提供专利、标准、人才交流及市场行情、产品供求、会展预告等信息。

主要栏目:热点聚焦(专家访谈、科技进展、行业关注、政策走向、成果简报、园区建设、数据播报)、行业扫描(业内传真、国际交流、域外科技、教育培训、会展在线)、企业经纬(行业之星、市场预测、经验交流、经营之道、企业快讯、商海航标)、牵线搭桥(供应天地、需求空间、成果转化、难题求解、咨询之窗)、人才市场(招贤纳士、毛遂自荐)、综合资讯(科普园地、标准动态、征

文通知、信息集萃)、文献资源(文摘辑要、上架新书、专题题录、专利集锦)、网络采风(网事快递、热贴论坛、网站推介)等。

本刊逢双月15日出版,正文64页,全彩印刷。定价:10元/册,全年60元(含邮资)。国内统一刊号:CN 42-1695/T;国际标准刊号:ISSN 1672-3732。全国邮政局(所)可订阅,邮发代号:38-34。编辑短信“表面工程”发送到“50120”留言订阅,可参加抽奖活动。

联系地址:(430030)武汉市汉口宝丰二路126号《表面工程资讯》编辑部

联系电话:027-83615846 83330037

图文传真:027-83638752

联系人:王宇

E-mail:bjb@mat-pro.com

http://www.mat-info.com