

## 电流密度和添加剂条件对甲基磺酸体系 锡镀层组织的影响

牛振江, 孙雅峰, 叶青, 李则林

浙江师范大学物理化学研究所, 浙江金华, 321004

杜小光

浙江广播电视台青田分校, 浙江青田, 323900

杨防祖, 姚士冰, 周绍民

厦门大学化学系, 厦门, 361005

**摘要:** 通过调节锡镀层的组织择优情况可减小形成锡晶须的趋势 [Schetty, et al, WO03092911]。本文通过XRD研究了甲烷磺酸体系中, 电流密度、表面活性剂(OP)、甲醛和二乙醇胺对锡镀层组织的影响。结果表明在固定甲烷磺酸锡  $78.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $\text{Sn}^{2+}$   $30.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和甲烷磺酸  $100.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的镀液中, 镀层的组织择优情况依赖于电流密度和添加剂: (1) 当OP浓度为  $2.0 \sim 4.0 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$  和电流密度为  $1.0 \sim 3.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  范围内, 镀层主要以(211) 和 (321) 晶面择优, 而OP  $0.1 \sim 1.0 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$  和电流密度  $4.0 \sim 6.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  条件下, 则以(101) 和 (112) 晶面择优。(2) 高电流密度下, 同时加有OP和甲醛, 有利于(112) 晶面择优; 同时存在OP和二乙醇胺, 则有利于(220) 晶面择优。表明通过调节甲烷磺酸镀锡体系的电流密度和添加剂, 可方便地控制镀层的结构择优情况。)

**关键词:** 锡镀层 甲基磺酸 组织 电流密度 添加剂

随着电子信息工业的发展, 可焊性锡及锡合金镀层的需求量逐年增加。由于铅对生态环境有严重危害, 无铅可焊性镀层替代Sn-Pb合金是电子电镀工业发展的趋势<sup>[1]</sup>。采用环境友好的电镀体系, 从生产的源头消除污染是实现可持续发展的必然要求。研究开发绿色化的电镀工艺, 沉积出环境友好的、具有所需性能的无铅可焊性镀层是电子电镀行业目前需要应对的挑战。

甲基磺酸镀锡体系在上世纪八十年代进入工业化生产, 虽然镀液的成本相对较高, 但镀液的腐蚀性小而稳定性高, 镀层的质量优良; 镀液的金属离子浓度可以很高, 导电性好, 尤其适应于大电流高速度的电镀技术; 电镀废水处理也相对简单。甲基磺酸体系是无污染化电镀可焊性锡及锡合金的主要开发领域<sup>[2, 3]</sup>, 也为其它金属电镀体系的绿色化发展提供了一个方向。

另一方面，作为替代Sn-Pb合金的可焊性镀层，一般首先考虑纯锡镀层。但纯锡镀层有在一定条件下自发生长金属丝（锡晶须）的倾向。锡晶须的生长机理已有许多研究<sup>[4-9]</sup>，其主要原因是锡镀层的应力，应力可能来自镀层本身晶格的缺陷或者是外加的机械压力，也可能是来源于底层金属的扩散导致金属间化合物的形成（如铜基底上的锡镀层会形成Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>相）<sup>[4]</sup>。为防止锡晶须的生长，除了形成合金，通过控制纯锡镀层的结构也可有效地减少或消除晶须生长。Zhang等<sup>[10]</sup>，通过减小镀层中的碳含量和增大锡晶粒的尺寸，来防止晶须生长。最近，几个被授权的国外专利，则是通过控制锡镀层晶粒的结晶取向即织构，使其与基底金属的织构相匹配，来减少甚至消除晶须的产生<sup>[11-13]</sup>。因此探讨影响锡镀层织构的因素，以及确定获得所需织构的沉积条件，将有益于制备不生长或少生长晶须的锡镀层。

影响镀层织构的因素非常复杂，电镀工艺条件，尤其是电流密度和添加剂，以及基底的结构特性也会影响镀层的织构和形貌<sup>[14-15]</sup>，反过来镀层织构择优变化将影响镀层的机械、物理和化学性能<sup>[16]</sup>，有研究表明，锡镀层织构择优程度的变化与镀层的粗糙度和光亮性有一定关系<sup>[17]</sup>。本文研究了甲基磺酸镀锡体系中电流密度、表面活性剂聚乙二醇苯基辛基醚（OP）等影响锡镀层织构的情况。

## 1 实验部分

### 1.1 镀层制备和循环伏安测试

基础镀液组成为 Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 78.0 g·L<sup>-1</sup> (Sn<sup>2+</sup> 30.0 g·L<sup>-1</sup>) , CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H 100.0 g·L<sup>-1</sup>。其它添加剂按需要添加。实验所用的甲磺酸和甲磺酸锡为电子电镀级试剂（上海永生助剂厂），其它试剂均为分析纯。溶液用二次水配制。镀液温度30±1°C。以纯锡板作阳极，紫铜片（99.99%）为阴极，铜片依次经过除油和稀硫酸处理，清洗干净后施镀，通过调整电镀时间控制所有镀层的厚度都为15μm。

### 1.2 镀层结构分析

用X—射线衍射仪（XRD）分析不同条件下得到的沉积层的结构。XRD测试在荷兰Philips公司生产的PW3040/60型X' pert PRO X-射线仪上进行，采用Cu靶，管电压40 kV，管电流40 mA，以6° min<sup>-1</sup>的速度在2θ 30° ~ 90°范围

内录谱。所有XRD谱图均经过 $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ 分离和平滑。

## 2 结果与讨论

前期的Hull槽实验结果显示，当没有任何添加剂时，只能得到树枝状或海绵状的沉积物。单独加入甲醛或二乙醇胺，也不能获得均匀致密的镀层。只有镀液中加入OP后，才可获得均匀、银白色的镀层。在有OP的镀液中加入甲醛或二乙醇胺，镀层仍为银白色，但随其浓度增加，高电流端略有变暗，甚至烧焦。在本文实验条件下，只加OP和甲醛或二乙醇胺，都不能获得光亮的锡镀层。

### 2.1 电流密度的影响

图1和图2是在OP浓度分别为0.1和4.0  $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，镀层的XRD衍射特征随电流密度的变化。由图1可见，在OP浓度为0.1  $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，镀层的XRD衍射峰在电流密度低于2.0  $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时以(211)、(321)和(312)晶面为主，电流密度超过2.0  $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 则转变为以(101)和(112)晶面为主。而当OP浓度为4.0  $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 时(图2)，镀层组织由(211)晶面择优转变为(101)和(112)晶面择优的电流密度增加到4.0  $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 以上。实验结果说明，随着OP浓度增加，镀层保持(211)晶面择优的电流密度范围相应增加。

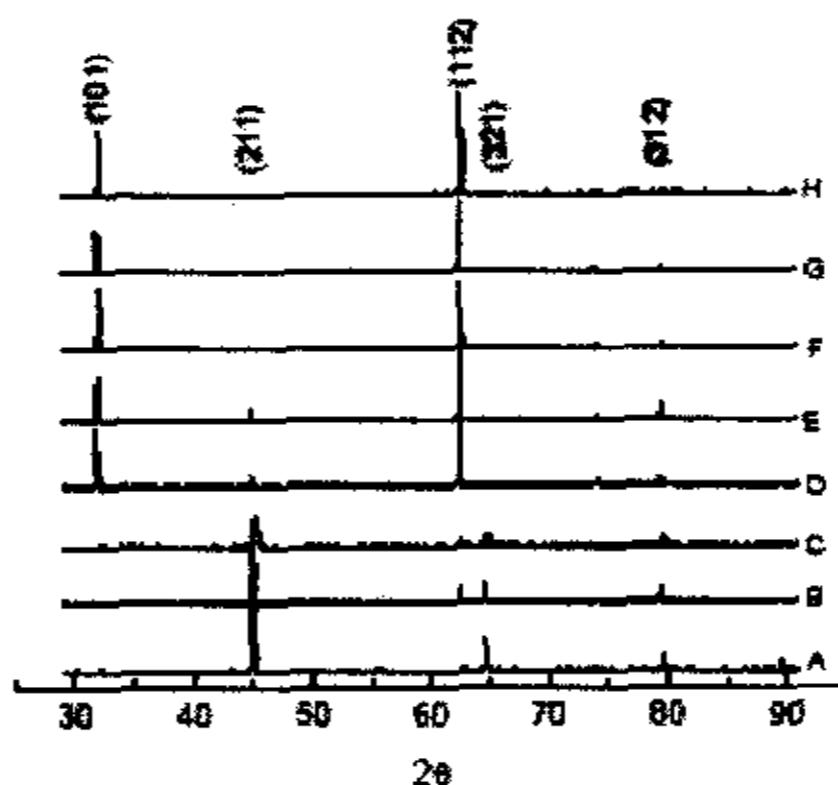


图1 OP浓度0.1  $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 时不同电流密度下锡镀层的XRD特征(镀液组成:  $\text{Sn}^{2+}$  30  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 甲碘酸 100  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 电流密度( $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ): A: 0.5; B: 1.0; C: 1.5; D: 2.0; E: 3.0; F: 4.0; G: 5.0; H: 6.0)

### 2.2 OP浓度的影响

图 3-5 给出了电流密度分别为  $1.0$ 、 $3.0$ 、 $5.0\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  时，改变 OP 浓度所得镀层的 XRD 分析结果。可以看到，电流密度为  $1.0\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  (图 3) 时，在  $0.1\text{--}4.0\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$  的 OP 浓度范围内，镀层的 XRD 衍射特征没有本质的变化，都以  $\beta\text{-Sn}$  的 (211) 和 (321) 晶面为主要择优面，同时存在 (112)、和 (312) 晶面的衍射峰，随 OP 浓度的增加相对强度有所减小。在 OP 浓度较低时，可看到很小的 (101) 晶面的衍射峰。而电流密度为  $5.0\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  时 (图 4)，在实验所用的 OP 浓度范围，镀层以 (101) 和 (112) 晶面择优，其它晶面的衍射强度很小。而当电流密度处于  $3.0\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  时 (图 5)，镀层的织构择优随 OP 浓度的增加而发生变化，即当 OP 浓度低于  $1.0\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$  时，镀层的主要衍射晶面为 (101) 和 (112)，与图 2 的衍射特征相似，当 OP 浓度高于  $1.0\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$  时，镀层呈现 (211) 和 (321) 晶面择优，与图 1 的特征一致。

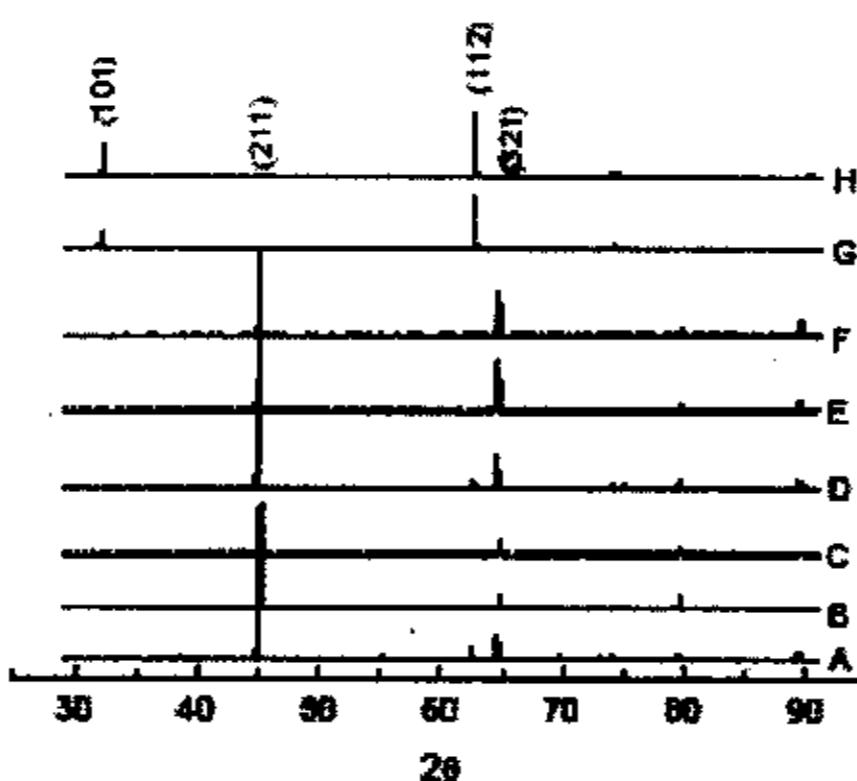


图 2 OP 浓度  $4.0\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$  时不同电流密度下锡镀层的 XRD 特征(镀液组成:  $\text{Sn}^{2+} 30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 甲磺酸  $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 电流密度 ( $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ): A 0.5; B: 1.0; C: 1.5; D: 2.0; E: 3.0; F: 4.0, G: 5.0; H: 6.0)

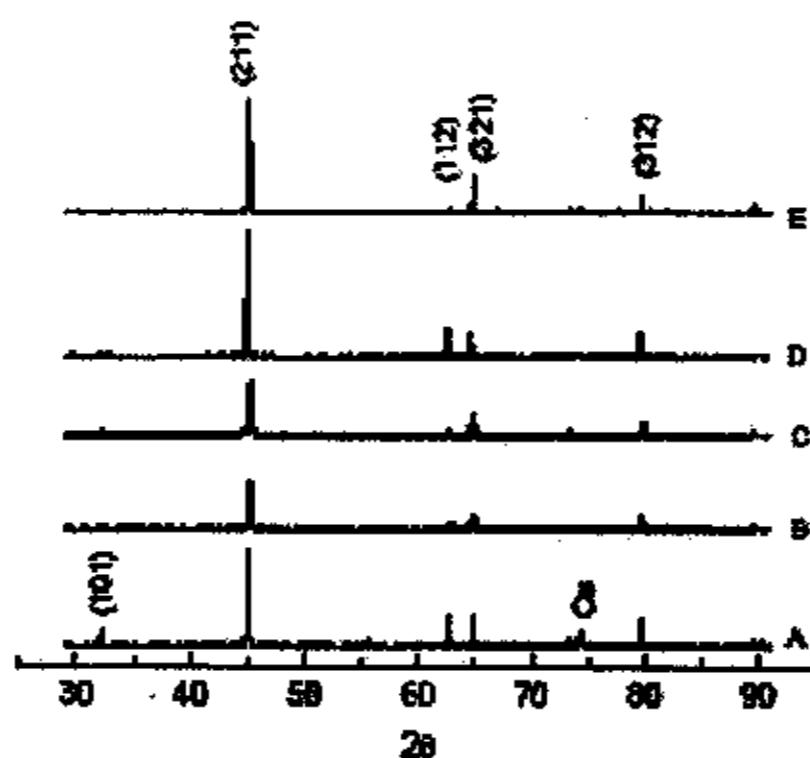


图 3 阴极电流密度为  $1.0\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  时不同 OP 浓度下锡镀层的 XRD 特征(镀液组成:  $\text{Sn}^{2+}$

30g·L<sup>-1</sup>, 甲磺酸 100g·L<sup>-1</sup>, OP 浓度(mL·L<sup>-1</sup>): A:0.1; B: 0.5; C: 1.0; D: 2.0; E: 4.0)

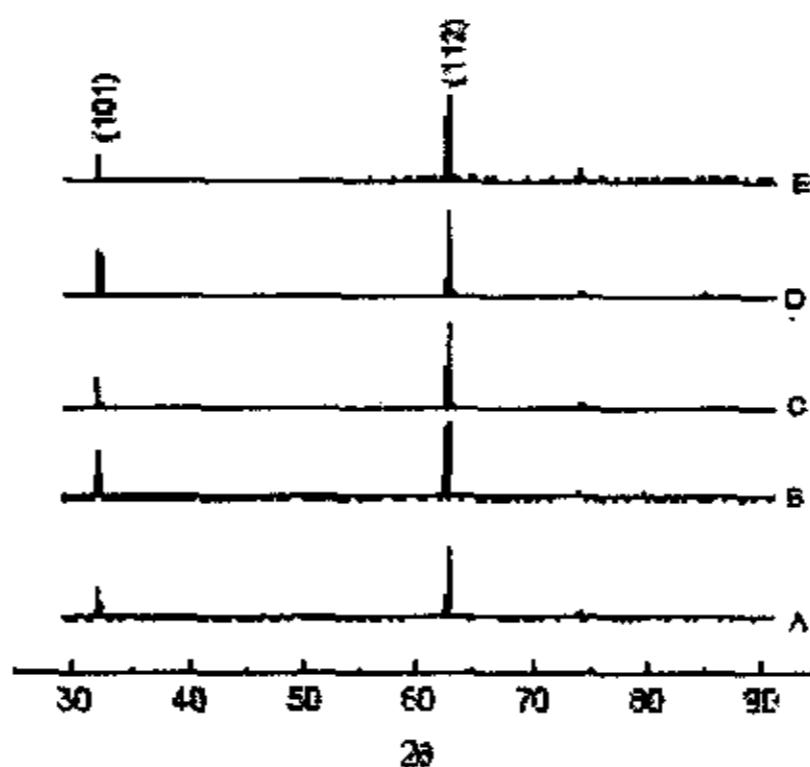


图 4 阴极电流密度为 5.0 A·dm<sup>-2</sup> 时不同 OP 浓度下锡镀层的 XRD 特征(镀液组成:  $\text{Sn}^{2+}$  30g·L<sup>-1</sup>, 甲磺酸 100g·L<sup>-1</sup>, OP 浓度(mL·L<sup>-1</sup>): A:0.1; B: 0.5; C: 1.0; D: 2.0; E: 4.0)

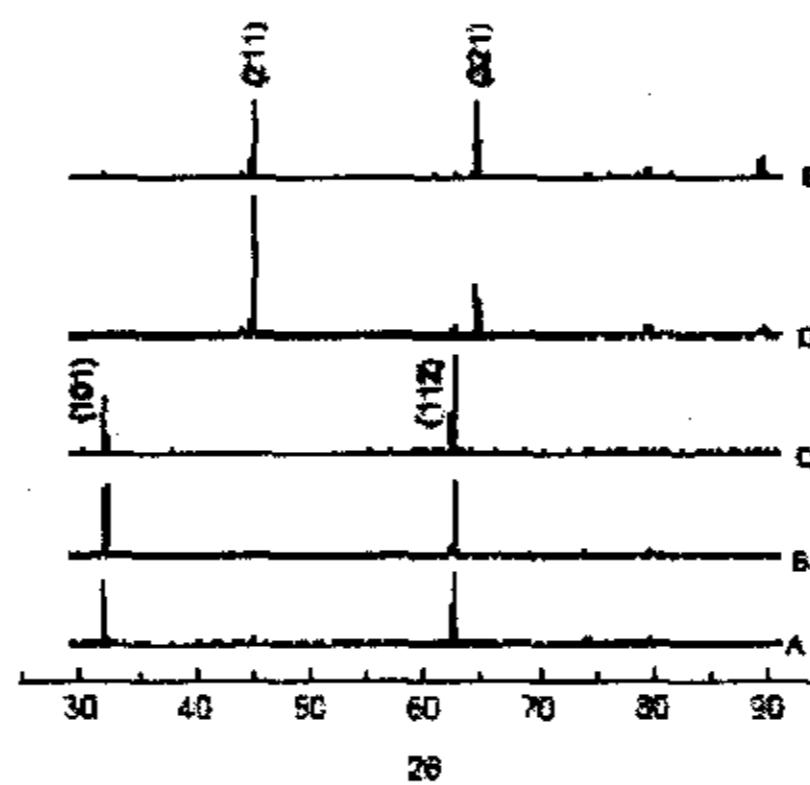


图 5 阴极电流密度为 3.0 A·dm<sup>-2</sup> 时不同 OP 浓度下锡镀层的 XRD 特征(镀液组成:  $\text{Sn}^{2+}$  30g·L<sup>-1</sup>, 甲磺酸 100g·L<sup>-1</sup>, OP 浓度(mL·L<sup>-1</sup>): A:0.1; B: 0.5; C: 1.0; D: 2.0; E: 4.0)

从结果可知, OP浓度变化对镀层结构的影响, 与电流密度有关。电流密度较低或较高时, OP浓度的变化对镀层锡晶面择优影响不大, 分别呈现为低电流时的(211)和(321)择优和高电流时的(101)和(112)晶面择优。但OP浓度的增加, 有利于镀层保持(211)和(321)晶面择优。

我们可以通过控制OP的浓度和电流密度来获得不同组织的锡镀层, 即在低电流和高OP浓度的溶液中获得(211)和(321)晶面择优的镀层, 而在高电流和低OP浓度的条件下获得(101)和(112)晶面择优的镀层。

### 2.3 甲醛和二乙醇胺的影响

在OP浓度为 $1.0\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 镀液中, 电流密度为 $5.0\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 时, 从不同甲醛浓度的镀液中得到的镀层的XRD特征见图6。可见随甲醛浓度增加, 除了(112)晶面的衍射峰逐渐增强, 其余晶面的衍射强度都逐渐减弱。当甲醛浓度增大至 $0.1\text{mL}^{-1}$ 以上, (211)和(321)晶面的衍射峰消失, (112)晶面成为主要的衍射晶面。这表明在较高电流密度下甲醛对锡镀层组织有明显的影响, 即在较高电流密度下增加甲醛的浓度有利于提高(112)晶面的择优程度。

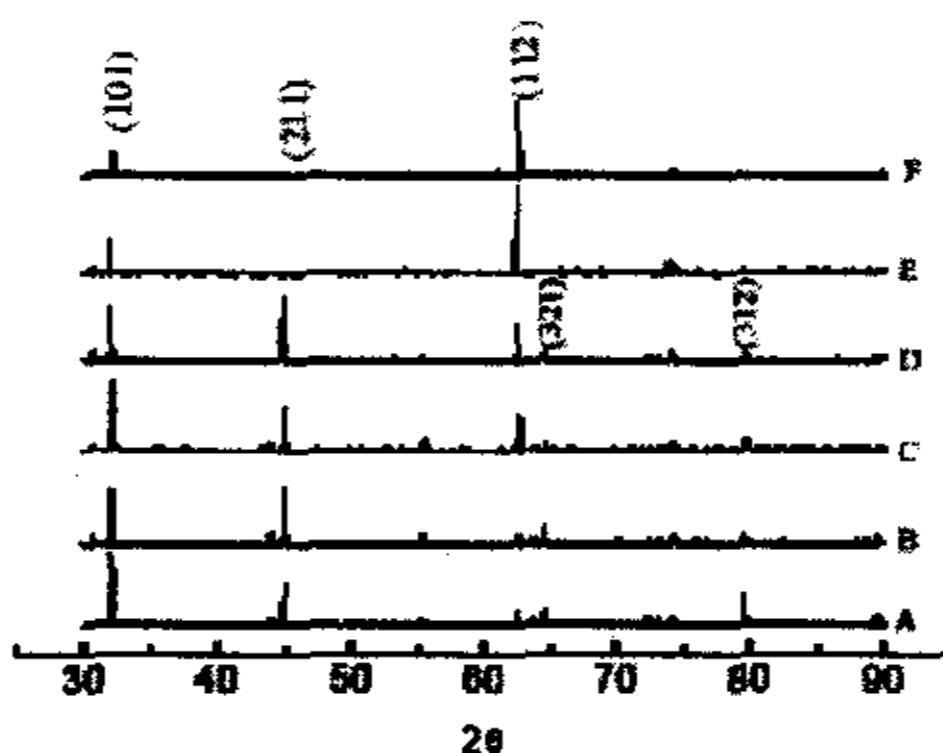


图6 电流为 $5.0\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 时不同甲醛浓度下镀层的XRD特征(镀液组成:  $\text{Sn}^{2+} 30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 甲磺酸  $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , OP  $1.0\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ , 甲醛浓度( $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ ) A: 0; B: 0.01; C: 0.05; D: 0.08; E 0.1; F: 0.3)

如果将甲醛换为二乙醇胺, 则随着二乙醇胺浓度的增加, 镀层的组织由(101)和(112)晶面择优转变为(220)和(321)晶面择优(图7), 结果表明二乙醇胺有利于镀层的(220)和(321)晶面择优。

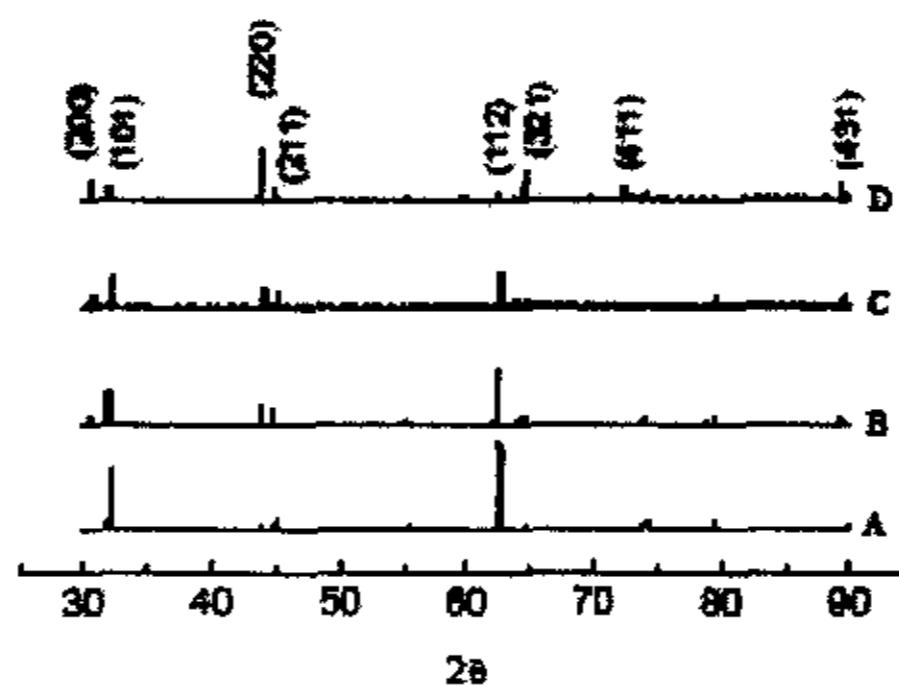


图7 电流密度为 $5.0\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 时不同二乙醇胺浓度下锡镀层的XRD特征(镀液组成:  $\text{Sn}^{2+} 30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 甲磺酸  $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , OP  $1.0\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ , 二乙醇胺浓度( $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ ): A 0.0; B 0.1; C 0.2; D 0.4)

金属电沉积层在生长到一定厚度后，新沉积层中有相当数量的晶粒表现出某种共同的取向特征，这就是所谓的择优取向现象即织构，织构的形成与电沉积时的条件有关<sup>[14]</sup>。根据晶体学的知识，在晶体生长过程中，生长速率快的界面容易消失，生长速率慢的界面容易保留下来<sup>[18]</sup>。由于晶体结构的各向异性，在晶体的不同晶面上经常发生选择性吸附。这种吸附常使某些晶面的生长受到阻碍，因而改变了各晶面的相对生长速度<sup>[19]</sup>。但添加剂影响锡镀层织构的详细机理，仍待进一步研究。在不同结构特点的基底上，不同织构择优锡镀层的晶须生长情况的研究，正在进行之中。

### 3 结论

在甲烷磺酸体系中，通过调节锡电沉积条件如电流密度、表面活性剂和其它添加剂，可以控制镀层的织构择优情况。

#### 参考文献

- [1] 马今朝. 无铅可焊性镀层及其在电子工业中的应用. 电子工艺技术. 2000, 21(3): 98-100
- [2] 李基森, 陈锦清. 甲基磺酸盐体系电镀液的研究. 中国表面工程. 2000, (3):1-3
- [3] Gernon M. D, Wu M, Buszta T, Janney P. Environmental benefits of methanesulfonic acid. Green Chem. 1999, (6): 127-140
- [4] Lee B.Z, Lee D. N. Spontaneous growth mechanism of tin whiskers. Acta Mater. 1998, 46: 3701-3714
- [5] Nguyen L, Choi W. J, Lee T.Y, Tu K. N, Tamura N, Celestre R. S, MacDowell A.A, Bong Y.Y. Tin whiskers studied by synchrotron radiation scanning X-ray micro-diffraction. Acta Mater. 2003, 51: 6253-6261
- [6] Schetty Roh. Tin whisker studies-experimentation and mechanistic understanding, Plat. Surf. Finish. 2003, 90(9): 48-51
- [7] Sheng G.T.T, Hu C.F, Choi W.J, Tu K.N, Bong Y.Y, Sheng, George T.T., Nguyen, Luu. Tin whiskers studied by focused ion beam imaging and transmission electron microscopy. J. Appl.Phys. 2002, 92: 64-69
- [8] LeBret J.B, Norton M.G. Electron microscopy study of tin whisker growth. J. Mater. Res. 2003, 18: 585-593

- [9] Lal Sudarshan, Kopec James A, Angeli Stephen R. Lead-free Coatings in High Speed Electronic Connectors. *Plat. Surf. Finish.* 2003, 90(9): 43-51
- [10] Zhang Y, Abys J.A, Chen C.H, Siegrist T. An alternative surface finish for tin-lead solders. *Plat. Surf. Finish.* 1998, 85(6): 105-1011
- [11] Heber J, Egli A, Toben M. P, Schwager F. Tin plating, EP1241281, 2002-9-18
- [12] Egli A. Tin plating method. EP 1342816, 2003-9-10
- [13] Schetty R. A., Vickers W. R.. Minimizing whisker growth in tin electrodeposits. WO03092911. 2003: (11-13)
- [14] 周绍民. 金属电沉积-原理与研究方法. 上海科学技术出版社. 1987
- [15] Teshigawara, T, Nakata T, Inoue K, Watanabe T. Microstructure of pure tin electrodeposited films. *Scripta Mater.* 2001, 44: 2285-2289
- [16] Kozlov V.M, Bicelli L.P. Texture formation of electrodeposited fcc metals. *Mater. Chem. Phys.* 2002, 77: 289-293
- [17] Xu C, Zhang Y, Fan C, Chiu P, Abys J.A. Surface morphology, appearance and tribology of electrodeposited tin films. *Plat. Surf. Finish.* 2000, (9): 88-92
- [18] 仲维卓, 华素坤. 晶体生长形态学. 科学出版社. 1999
- [19] 张克从, 张乐澧. 晶体生长科学与技术(上册). 科学出版社. 1981