

文章编号: 1001-3849(2001)03-0001-04

钒化合物稳定剂对锡电沉积过程的影响

牛振江, 林飞峰, 杨防祖, 姚士冰, 周绍民

(厦门大学 化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 物理化学研究所, 福建 厦门 361005)

摘要: 研究了 Shiff碱型光亮剂的酸性镀锡体系中, 钒化合物稳定剂对锡电沉积的电流效率和镀层外观及织构的影响。当稳定剂质量浓度为 0.10 g/L时, 镀层的光亮范围向低电流端扩展, 在 2.5~5.0 A/dm² 电流密度范围内, 电流效率及沉积速度都有所提高。镀层显示 β -Sn(101)和(112)晶面的织构, 但含钒稳定剂的镀液中得到的镀层, (101)晶面的织构系数降低而(112)晶面的织构系数增加。

关键词: 钒化合物; 稳定剂; 电沉积; 酸性镀锡

中图分类号: TQ 153.13 **文献标识码:** A

Effect of Stabilizer of a Vanadium Compound on Tin Electrodeposition

NIU Zhen-jiang LIN Fei-feng YANG Fang-zu YAO Shi-bing
ZHOU Shao-min

(Dept. of Chem. State Key Lab. Phys. Chem. Solid Surf., Inst. Phys. Chem., Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract The effects of a stabilizer containing vanadium compound on current efficiency, appearance and structure of the deposits from a bright acidic tin (II) sulfate solution containing Shiff base brightener were studied. The results show that the stabilizer in concentration of 0.10 g/L extended the bright deposit region and raised the current efficiency of deposition at current density range of 2.5~5.0 A/dm². All of the samples exhibit the textures of preferred orientation with (101) and (112) face of β -Sn. However, the preferred orientation of (101) decreased and that of (112) increased for the deposits obtained from the baths containing the stabilizer.

Key words vanadium compound; stabilizer; electrodeposition; bright acidic tin bath

酸性镀锡具有沉积速度快、电流效率高、可得光亮镀层等优点, 但普遍存在镀液稳定剂性差的问题, 当镀液不含稳定剂或抗氧化剂时, 无论硫酸、氟硼酸

或甲基磺酸镀液, 其中的亚锡离子都容易氧化和水解, 导致镀液浑浊, 降低了镀层质量。高效稳定剂的研究开发对提高酸性镀锡沉积层的质量和经济效益

收稿日期: 2000-08-14

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目 (E0010005); 厦门大学校内基金资助课题 (994003)

作者简介: 牛振江 (1959-), 男, 山西长治人, 厦门大学化学系讲师, 博士。

有重要意义。用钒化合物作为酸性镀锡液稳定剂的研究已有一些报道^[1-3]。我们通过将V₂O₅在特殊条件下还原后,制备了一种酸性镀锡的稳定剂,对硫酸和氟硼酸镀锡体系有较好的稳定作用^[4]。可使酸性镀锡溶液变为浑浊的时间延长十倍左右。研究了使用Shiff碱型光亮剂的硫酸镀锡体系中,钒稳定剂对镀锡过程及镀层织构的影响。

1 实验

1)基础溶液 SnSO₄ 50 g/L, H₂SO₄ (d= 1.84) 60 mL/L, OP-21 10mL/L, 光亮剂 5mL/L 溶液由化学纯试剂和蒸馏水配制,在溶液中加入不同浓度的钒稳定剂,进行电沉积实验

2)极化曲线测试 用CH I660电化学综合测试仪进行极化曲线测试,采用三电极体系,工作电极为面积0.2 cm²玻碳电极,2 cm²的铂片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,电位扫描速度为50mV/s

3)Hull槽实验 在267 mL Hull槽中加入250 mL镀液,纯锡为阳极,紫铜片为阴极,经过常规除油和稀盐酸弱浸蚀后,在1 A电流下电镀5 min

4)电流效率测试 在不同条件下沉积锡,根据镀层的质量、亚锡的电化当量(0.6151 g/C)及消耗的总电量计算电流效率。

5)镀层结构分析 用X射线衍射(XRD)分析不同条件下得到的镀层的结构。XRD测试在D/MAX-RC转靶X射线粉末衍射仪(日本RIGAKU)上进行,采用CuKα靶,扫描速度8°/min,扫描范围30~80°用织构系数TC(hkl)表征镀层的晶面择优程度^[5]。

2 结果与讨论

2.1 稳定剂对镀液极化曲线的影响

不同浓度的稳定剂对镀液极化曲线的影响示于图1。它有两个基本特点:首先随着稳定剂浓度的增加,锡的析出电位负移。不同稳定剂浓度下锡的析出电位见表1。表明稳定剂除了具有稳定镀液的作用外,还起着提高极化的作用;其次对于含稳定剂的镀液,在锡析出之前,在-0.4V附近都出现了一个电流波,且随着稳定剂的浓度增大而更加明显,这是稳定剂在电极表面发生电还原所致。可以预料,在实际镀锡的电位范围,将同时发生锡的沉积和钒化合物的还原,因而势必影响到锡电沉积动力学和镀层的

织构与外观

表1 稳定剂对锡析出电位的影响

稳定剂的质量浓度(g/L)	0	0.02	0.10	0.50
锡析出电位(V, vs SCE)	-0.48	-0.49	-0.495	-0.52

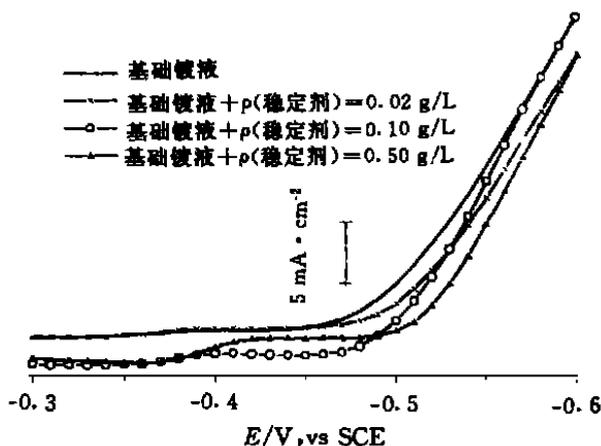
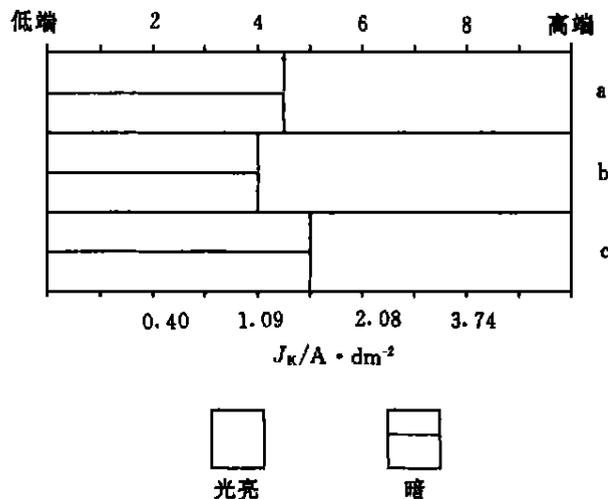


图1 稳定剂对镀液极化曲线的影响

2.2 稳定剂对锡电沉积的影响

2.2.1 Hull槽实验

图2为镀液中含不同质量浓度的稳定剂时的Hull槽实验结果。与不含稳定剂的镀液相比,含0.10 g/L稳定剂的镀液,光亮区在低电流端稍有扩大;而含0.50 g/L稳定剂的镀液则光亮区缩小,说明稳定剂与光亮剂之间存在一定的协同作用,当其浓度适当时,可改善镀液的性能,扩大镀层的光亮范围。



a—基础镀液; b—基础镀液+ d(稳定剂)= 0.1 g/L;
c—基础镀液+ d(稳定剂)= 0.5 g/L

图2 Hull槽实验结果

2.2.2 稳定剂对电流效率的影响

不同电流密度下稳定剂质量浓度对电流效率的影响见图 3 镀液中加入稳定剂后,在 1.0 A /dm²或

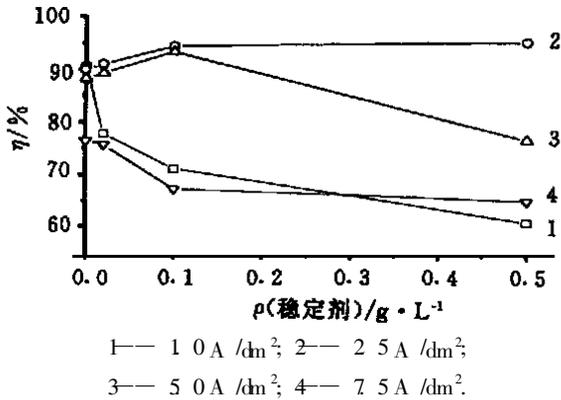


图 3 稳定剂对电流效率的影响

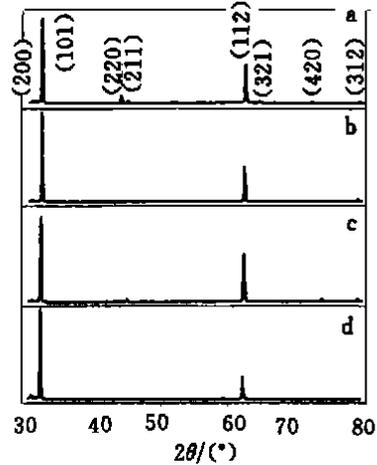
7.5 A /dm²的电流密度下,电流效率随稳定剂质量浓度的增加而降低;在 2.5和 5.0 A /dm²电流密度下,加入 0.02和 0.10 g/L稳定剂,电流效率最高,但稳定剂质量浓度达到 0.50 g/L时稍有降低。

对照极化曲线的实验结果可知,钒稳定剂在阴极上发生电极过程,在一定程度上增加了锡沉积的电化学极化,影响了锡的电还原和电结晶。当阴极电流密度为 1.0 A /dm²时,由于钒化合物的电还原所消耗的电量占总电量的比例相对较大;而在 7.5 A /dm²时,会有明显的析氢过程,锡沉积的电流效率都较低,只有在 2.5~ 5.0 A /dm²的电流密度范围,才有较高的电流效率,实验结果还表明,稳定剂不宜超过 0.10 g/L。

2.3 稳定剂对镀层织构的影响

图 4a-c是从含 0.10 g/L稳定剂的镀液中,在不同电流密度下得到的镀层 XRD 分析结果,与未加

稳定剂的镀液中得到的厚度相同 (15 μm)的镀层(图 4d)相比,其主要的衍射特征相同,即都出现四方结构的 β-Sn 在 (200)、(101)、(112)和 (312)的衍射峰,从有稳定剂的镀液中获得的镀层,还会出现 (220)、(211)、(321)和 (420)晶面的衍射峰。表 2给



a- d(稳定剂)= 0.1 g/L, 电流密度 1.0 A /dm²;
b- d(稳定剂)= 0.1 g/L, 电流密度 2.5 A /dm²;
c- d(稳定剂)= 0.1 g/L, 电流密度 5.0 A /dm²;
d- d(稳定剂)= 0.0 g/L, 电流密度 2.5 A /dm²。

图 4 稳定剂对镀层织构的影响

出了不同晶面的织构系数。由结果可见,镀层都以 (101)和 (112)晶面择优,但含稳定剂的镀液中,电流密度为 1.0 A /dm²时, (101)晶面的织构系数降低为 30.2%。同时 (112)的织构系数增加到 52.0%,当电流密度为 2.5 A /dm²时,二者分别为 34.7%和 61.2%。在 5.0 A /dm²电流密度时,二者分别为 28.4%和 64.4%,说明稳定剂对镀层的织构有较大影响。

表 2 稳定剂对锡镀层织构的影响

镀液组成	织构系数								
	200	101	220	211	112	321	420	312	
基础镀液 (2.5 A /dm ²)	2.8	45.3	0	0	47.8	2.0	0	2.0	
d(稳定剂) = 0.1 g/L	(1.0 A /dm ²)	0.5	30.2	7.1	1.1	52.0	2.7	1.9	2.7
	(2.5 A /dm ²)	0.6	34.7	0	0	61.2	0	0	2.6
	(5.0 A /dm ²)	0.5	28.4	0.8	0.8	64.4	0	0	5.1

已有文献研究了添加剂对 Sn 电沉积过程影响^[6]及添加剂之间的协同作用^[7-8],揭示有机添加剂在电极表面的吸附和还原,对镀锡过程和镀层织

构有很大的影响。如用苯叉丙酮作光亮剂,锡镀层以 (200)晶面择优^[7-8],而现在用 Shiff 碱型光亮剂则表现为 (101)和 (112)晶面择优。在加入 0.10 g/L 稳

定剂后,锡镀层仍呈现这两个择优取向晶面,但(101)晶面的织构系数减小,(112)晶面的织构系数增大,且随着电流密度的增加变化更加明显。

3 结 论

合成的钒稳定剂基本能够与 Shiff碱类光亮剂兼容,钒化合物稳定剂在阴极表面发生电化学反应,稳定剂质量浓度为 0.10 g/L时,可扩大光亮范围,提高电流效率。钒稳定剂有利于提高锡镀层(112)晶面的择优程度。

参考文献:

- [1] 张勇强,刘兴全.锡基合金可焊性及酸性镀锡稳定剂研究[J].电镀与环保,1994,14(4):3-5.
- [2] 李荻,古文斌,唐应恒,等.酸性光亮镀锡稳定剂的研究[J].材料保护,1994,27(9):7-9.
- [3] 郭鹤桐,唐致远.一种酸性镀锡的方法[P].中国专利,CN 1094099A,1994.10.24.
- [4] 牛振江,杨防祖,姚士冰,等.V(IV)化合物对酸性镀锡

- 溶液抗氧化作用的研究[A].中国电子学会生产技术分会电镀专业委员会.第八届全国电子电镀年会论文集[C].四川,绵阳.2000.4.90-92.
- [5] 许书楷,杨防祖,周绍民.电沉积条件对锌镀层织构的影响[J].电化学,1995,1(4):408-414.
 - [6] T zeng G. -S. Effects of additive agents on the kinetics of tin electrodeposition from an acidic solution of tin(II) sulfate[J]. Plat Surf Finish, 1995 (11): 67-71.
 - [7] Nakamura Y, K aneko N, Nakamura M *et al* Synergistic effects of benzalacetone and benzophenone on the electrocrystallization of tin from acid stannous sulphate solutions [J]. J Appl Electrochem., 1994, 24: 404-410.
 - [8] Nakamura Y, K aneko N, Nezu H. Surface morphology and crystal orientation of electrodeposited tin from acid stannous sulphate solutions containing various additives [J]. J Appl Electrochem., 1994, 24: 569-574.

“老专家论坛”会议通知

我国参加 WTO 在即,与国际交往将日益增多,面对此形势,电镀行业如何对策? 本会拥有 30 多位国内著名电镀专家和教授,他们希望在有生之年,能为国内电镀行业作出更多的贡献。为此特定于 2001 年 10 月 8-11 日(为期四天,8 日报到)在浙江省温州市雁荡山银雁饭店召开首届“老专家论坛”会议兼第七次老专家全会,会上将举行四场报告会。本次会议还将介绍 2001 年俄罗斯全国电镀会议情况和其它国外电镀行业情况。与会期间,将免费提供技术咨询,并组织一次温州地区电镀厂点参观交流活动。

这次会议得到温州市电镀协会、乐清市表面工程协会、瑞安市表面工程协会和温州市鹿城区电镀协会的全力支持和协助。

本着以会养会精神,参会者每人收取会务费 700 元整,住宿交通费自理。

由于雁荡山属著名风景区,金秋十月,又是旅游旺季,住宿比较紧张。为此报名时,需预付旅馆预订费 500 元。报名截止期:8 月 31 日。

欲参加人员请与电镀老专家工作委员会孙隆楨高级工程师联系报名。

联系地址:上海桃浦西路 843 号上海永生助剂厂内

电 话: 021-62503211

传 真: 021-62504621

开户银行: 工行普陀真南分

账 号: 1001225209088888858

中国电镀协会老专家工作委员会

上海永生助剂厂更改账号通知

我厂自今年 6 月 1 日起启用新账号,目前过渡时段内,新老账号通用。

开户行: 工行普陀真南分

账 号: 1001225209088888858