

化学镀锡反应动力学特性研究

杨余芳, 表明华, 黄俊生

(韩山师范学院 化学系, 广东 潮州 521041)

摘要: **目的** 研究化学镀锡反应过程的动力学特性。 **方法** 在硫脲-柠檬酸-酒石酸三元络合体系中, 以次磷酸钠为还原剂, 以 SnCl_2 为主盐, 在铜片上化学沉积锡镀层, 研究温度、主盐、还原剂、 H^+ 和络合剂的浓度对沉积速度的影响规律。 **结果** 镀锡过程中, Sn^{2+} , H^+ 和次磷酸钠的反应级数分别为 0.302, 0.21 和 0.192; 硫脲、柠檬酸和酒石酸的反应级数分别为 0.237, 0.213 和 0.081; 速度常数为 0.013, 总反应级数为 1.235 级, 表观活化能为 11.184 kJ/mol。 **结论** 建立了化学镀锡反应的动力学方程, 对化学镀锡沉积工艺的选择和产物的控制具有一定的参考作用。

关键词: 化学镀; 反应级数; 动力学

中图分类号: TQ153.1; O643.12

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)06-0064-05

Dynamic Characteristics of Electroless Tin Plating Reaction

YANG Yu-fang, ZHONG Ming-hua, HUANG Jun-sheng

(Department of Chemistry, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the dynamic characteristics of electroless tin plating reaction. **Methods** Using sodium hypophosphite as the reducing agent, and SnCl_2 as the main salt, electroless Sn was deposited on copper in the thiourea-citric acid-tartaric acid ternary ligand system. Influences of temperature, as well as the concentrations of main salt, reducing agent, hydrogenion and complexing agents on the deposition rate were investigated, respectively. **Results** The reaction orders of Sn^{2+} , sodium hypophosphite and H^+ were 0.302, 0.192 and 0.21, and those of thiourea, citric acid and tartaric acid were 0.237, 0.213 and 0.081, respectively. The rate constant was 0.013, the total reaction order was 1.235, and the apparent activation energy was 11.184 kJ/mol. **Conclusion** The kinetic equation of electroless tin plating reaction was established, which provides reference for the technology selection and product control in electroless tin deposition technology.

KEY WORDS: electroless plating; reaction order; kinetics

Sn 镀层可焊性好, 耐腐蚀性强, 广泛应用于电子原件、印刷板线路、食品工业等领域^[1]。化学镀锡具有镀液稳定、操作方便、可焊性好等优点, 能够满足人们对环境保护的要求, 是实现表面涂覆绿色化的重要工艺。增加镀层厚度、提高镀层质量, 从而获得性能

优良的化学镀锡层一直是研究的热点^[2-19]。本文以次磷酸钠为还原剂, 在硫脲-柠檬酸-酒石酸三元络合体系中, 探讨化学镀锡的动力学特性, 为化学镀锡工艺条件的确定提供理论参考。

收稿日期: 2014-07-08; 修订日期: 2014-08-18

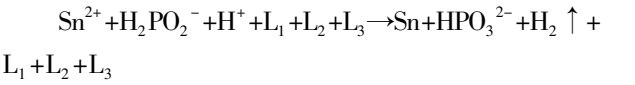
Received: 2014-07-08; Revised: 2014-08-18

作者简介: 杨余芳(1967—), 女, 湖南邵东人, 博士, 教授, 主要从事材料与电化学研究。

Biography: YANG Yu-fang(1967—), Female, from Shaodong, Hunnan, Ph. D., Professor, Research focus: material and electrochemistry.

1 实验

在本文所采用的三元络合体系的反应中,Sn²⁺被还原为单质 Sn, H₂PO₂⁻被氧化成亚磷酸根离子。用 L₁, L₂, L₃ 分别表示硫脲、柠檬酸和酒石酸,则化学镀锡的总反应方程式可表示为:



这是一个液-固-气多相反应,实验表明,化学镀锡的沉积速度受到 Sn²⁺, H₂PO₂⁻和络合剂浓度,镀液 pH 值和温度等多个因素的影响。

采用单位时间、单位面积上 Sn 的沉积量来表示沉积速度,用式(1)表示如下:

$$r = \frac{\Delta m}{M \cdot A \cdot t} \tag{1}$$

式中: *r* 为 Sn 的沉积速度, mol/(m² · min); Δ*m* 为镀锡后增加的质量, g; *M* 为锡的摩尔质量; *A* 为镀层面积, m²; *t* 为施镀时间, min。

根据动力学原理、工艺实验和参考文献[20]—[21],化学镀锡沉积速率与各考察因素的关系可以用式(2)表示:

$$r = k_1 [\text{Sn}^{2+}]^\alpha [\text{H}_2\text{PO}_2^-]^\beta [\text{H}^+]^\delta [\text{L}_1]^{\gamma_1} [\text{L}_2]^{\gamma_2} \cdot [\text{L}_3]^{\gamma_3} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{2}$$

式中: *E_a* 为反应的活化能; *T* 为沉积时的热力学温度; *R* 为气体常数; α, β, δ, γ₁, γ₂, γ₃ 分别为 Sn²⁺, H₂PO₂⁻, H⁺, 硫脲、柠檬酸和酒石酸的反应级数。

将式(2)两边取对数得:

$$\ln r = \ln k_1 + \alpha \ln [\text{Sn}^{2+}] + \beta \ln [\text{H}_2\text{PO}_2^-] + \delta \ln [\text{H}^+] + \gamma_1 \ln [\text{L}_1] + \gamma_2 \ln [\text{L}_2] + \gamma_3 \ln [\text{L}_3] - \frac{E_a}{RT}$$

若只改变影响沉积速度的某一因素,其它因素保持不变,则该因素与沉积速度的对数关系为一直线,由直线斜率可分别确定反应对 Sn²⁺, H₂PO₂⁻, H⁺, 硫脲、柠檬酸、酒石酸的反应级数 α, β, δ, γ₁, γ₂, γ₃ 和活化能 *E_a*。

镀锡过程中镀液组成及沉积条件均使用通过实验确定的最佳值:硫脲为 20 g/L,柠檬酸为 40 g/L,酒石酸为 40 g/L,次磷酸钠为 20 g/L, SnCl₂ · 2H₂O 为 40 g/L,抗氧化剂为 2 g/L, pH 值为 0.72, 镀液温度为 80 ℃, 沉积时间为 40 min。

2 结果和分析

2.1 表观活化能的确定

在化学镀锡过程中,随着温度升高,沉积速度呈现出先升高后降低的趋势。当温度低于 50 ℃ 时,反应速度很慢,无法得到 Sn 镀层;当温度高于 90 ℃ 时, Sn²⁺ 容易氧化,镀液稳定性下降,将对 Sn 镀层产生不良影响;当温度为 50 ~ 90 ℃ 时,能得到银白色的 Sn 镀层, *T* 对 *r* 的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出, ln *r* 与 *T*⁻¹ 通过线性拟合成直线关系,根据 Arrhenius 方程可知,化学镀锡的表观活化能 *E_a* = 11.184 kJ/mol。

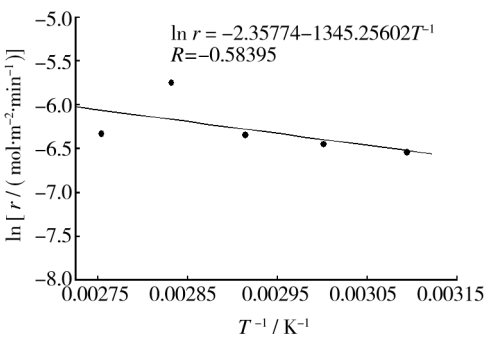


图 1 温度对沉积速度的影响
Fig. 1 Effect of temperature on deposition rate

2.2 反应级数的确定

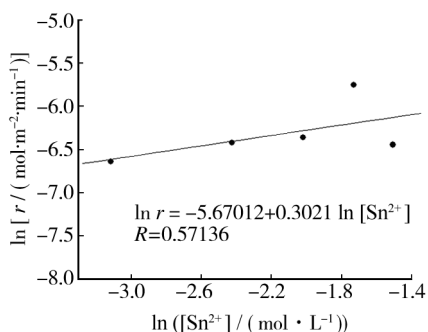
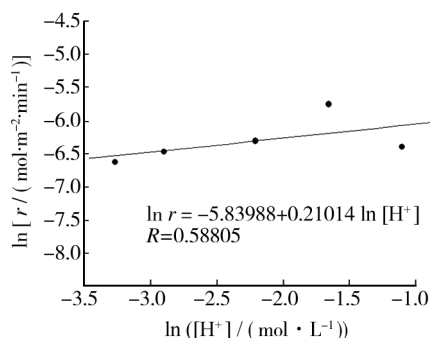
2.2.1 Sn²⁺ 浓度对沉积速度的影响

保持镀液中其他组分的浓度不变,将经过前处理的铜片分别在 SnCl₂ · 2H₂O 质量浓度为 10, 20, 30, 40, 50 g/L 的镀液中进行化学镀。随着 SnCl₂ · 2H₂O 质量浓度的增加,沉积速度逐渐加快,镀层的光亮度和均匀性增强。当 SnCl₂ · 2H₂O 质量浓度为 40 g/L 时,沉积速度达到最大值;但是当 SnCl₂ · 2H₂O 质量浓度大于 40 g/L 时,沉积速度又逐渐下降,镀液的稳定性下降。SnCl₂ · 2H₂O 浓度与沉积速度的对数关系如图 2 所示。

从图 2 中可以看出, ln[Sn²⁺] 与 ln *r* 接近于线性关系,其直线斜率为 0.302,表明在该反应体系中 Sn²⁺ 的反应级数 α = 0.302。

2.2.2 次磷酸钠浓度对沉积速度的影响

次磷酸钠可以增加镀液的还原能力。当次磷酸钠质量浓度为 10 ~ 50 g/L 时,铜片上能获得均匀、光亮的 Sn 镀层。随着次磷酸钠质量浓度的增大, Sn 的

图 2 Sn^{2+} 浓度对沉积速度的影响Fig. 2 Effect of Sn^{2+} concentration on deposition rate图 4 H^+ 浓度对沉积速度的影响Fig. 4 Effect of H^+ concentration on deposition rate

沉积速度呈现出先增大后下降的趋势。当次磷酸钠质量浓度为 20 g/L 时,沉积速度达到最大值。次磷酸钠质量浓度与沉积速度 r 的对数关系如图 3 所示。

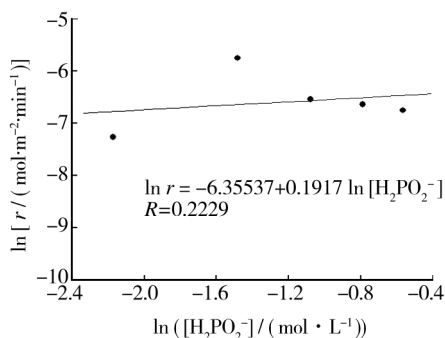


图 3 次磷酸钠浓度对沉积速度的影响

Fig. 3 Effect of sodium hypophosphite concentration on deposition rate

从图 3 中可以看出, $\ln[\text{H}_2\text{PO}_2^-]$ 与 $\ln r$ 接近于线性关系,其直线斜率为 0.192,由此可知,还原剂次磷酸钠的反应级数 $\beta = 0.192$ 。

2.2.3 H^+ 浓度对沉积速度的影响

实验发现,当 pH 值过低时,有硫脲析出,镀液稳定性降低,镀层色泽和光亮度不好;当 pH 值过高时, SnCl_2 易水解,镀液稳定性下降。当 pH 值为 0.48 ~ 1.42 时,在铜片上均能获得均匀、光亮的银白色 Sn 镀层。 H^+ 浓度与沉积速度 r 的对数关系如图 4 所示。

从图 4 可以看出, $\ln[\text{H}^+]$ 与 $\ln r$ 接近于线性关系,其直线斜率为 0.21,则沉积过程中 H^+ 的反应级数 $\delta = 0.21$ 。

2.2.4 络合剂浓度对沉积速度的影响

硫脲在实验中为第一络合剂。当镀液中硫脲的质量浓度低于 10 g/L 时,Sn 的沉积速度较慢,镀层不光亮平滑;当硫脲的质量浓度为 20 g/L 时,Sn 的沉积速度最快,所得镀层银白光亮;当硫脲的质量浓度高

于 20 g/L 时,Sn 的沉积速度逐渐下降,镀层粗糙暗淡。硫脲浓度与沉积速度 r 的对数关系如图 5 所示。

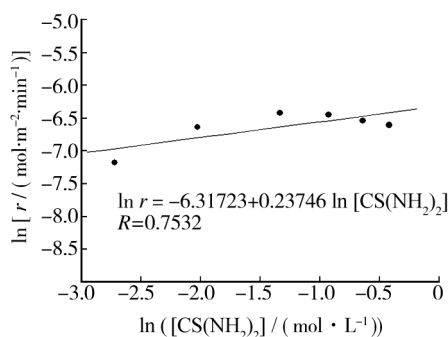


图 5 硫脲浓度对沉积速度的影响

Fig. 5 Effect of thiourea concentration on deposition rate

从图 5 中可以看出, $\ln[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$ 与 $\ln r$ 接近于线性关系,其斜率为 0.237,则沉积过程中硫脲的反应级数 $\gamma_1 = 0.237$ 。

在镀液中加入柠檬酸,可抑制 SnCl_2 的水解,维持镀液的稳定,提高 Sn 的沉积速度,改善 Sn 镀层的性能。当柠檬酸含量过低时,镀液的稳定性较差;柠檬酸含量过高时,Sn 镀层难以持续增厚。实验表明,当镀液中柠檬酸质量浓度为 40 g/L 时,Sn 的沉积速度最快,且能获得均匀、光滑的 Sn 镀层;当镀液中柠檬酸质量浓度为 5 ~ 50 g/L 时,柠檬酸浓度与沉积速度 r 的对数关系如图 6 所示。

从图 6 可以看出, $\ln[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7]$ 与 $\ln r$ 接近于线性关系,其斜率为 0.213,则沉积过程中柠檬酸的反应级数 $\gamma_2 = 0.213$ 。

在化学镀锡中,酒石酸为辅助络合剂,它和柠檬酸起协同作用,增加 Sn^{2+} 镀液稳定性,改善镀层性能。随着酒石酸浓度的升高,Sn 的沉积速度呈现出先升高后降低的趋势。当酒石酸质量浓度为 40 g/L 时,Sn 的沉积速度达到最大值;当酒石酸质量浓度为 5 ~

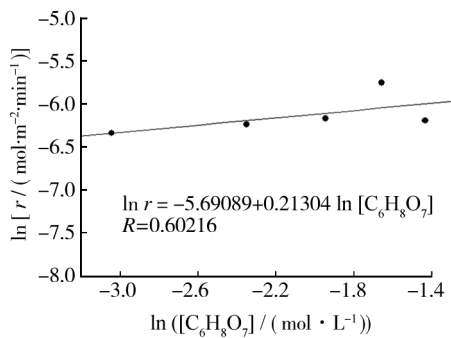


图 6 柠檬酸浓度对沉积速度的影响

Fig. 6 Effect of citric acid concentration on deposition rate

50 g/L 时, $\ln [C_4H_6O_6]$ 与 $\ln r$ 的关系如图 7 所示。

从图 7 可以看出, $\ln [C_4H_6O_6]$ 与 $\ln r$ 为直线关系, 其直线的斜率为 0.081, 故沉积过程中酒石酸的反应级数 $\gamma_3=0.081$ 。

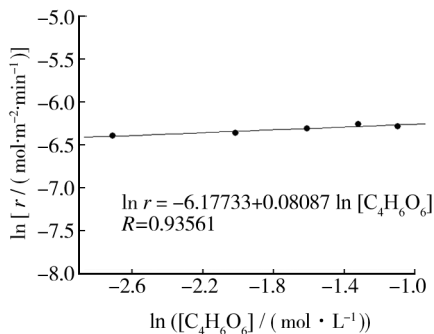


图 7 酒石酸浓度对沉积速度的影响

Fig. 7 Effect of tartaric acid concentration on deposition rate

2.3 沉积速度方程的建立

将式(2)变形可得:

$$r = k_1 [Sn^{2+}]^{\alpha} [H_2PO_2^-]^{\beta} [H^+]^{\delta} [L_1]^{\gamma_1} [L_2]^{\gamma_2} \cdot [L_3]^{\gamma_3} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{E_a - E_a}{353R}\right) \tag{3}$$

其中, 353 K 为镀液的温度。

令 $k = k_1 \exp\left(-\frac{E_a}{353R}\right)$, 则式(3)变形为:

$$r = k_1 [Sn^{2+}]^{\alpha} [H_2PO_2^-]^{\beta} [H^+]^{\delta} [L_1]^{\gamma_1} [L_2]^{\gamma_2} \cdot [L_3]^{\gamma_3} \cdot \exp\left(\frac{(T-353)E_a}{353RT}\right) \tag{4}$$

将 R, E_a 和各反应物的反应级数分别代入(4)式, 可得:

$$r = k [Sn^{2+}]^{0.302} [H_2PO_2^-]^{0.192} [H^+]^{0.21} [L_1]^{0.237} \cdot [L_2]^{0.213} [L_3]^{0.081} \cdot \exp \frac{3.811(T-353)}{T} \tag{5}$$

由图 2 可知, 当 Sn^{2+} 为 1 mol/L 时, 直线的截距为

-5.67, 对应的沉积速度为 0.0035 mol/(m² · min)。将镀液中其他组分的摩尔浓度值分别代入式(5), 可得 $k = 0.014$ 。

同理, 由图 3—图 7 可以得到, 当 $H_2PO_2^-$, H^+ , 硫脲, 柠檬酸, 酒石酸浓度等于 1 mol/L 时, k 分别为 0.009, 0.014, 0.009, 0.016, 0.013。

反应速度常数 k 的平均值为 $k = (0.014 + 0.009 + 0.014 + 0.009 + 0.016 + 0.013) / 6 = 0.013$ 。

将 k 的平均值代入式(5), 则化学镀锡的动力学方程可表示为:

$$r = 0.013 [Sn^{2+}]^{0.302} [H_2PO_2^-]^{0.192} [H^+]^{0.21} \cdot [L_1]^{0.237} [L_2]^{0.213} [L_3]^{0.081} \cdot \exp \frac{3.811(T-353)}{T}$$

总反应级数 $n = 0.302 + 0.192 + 0.21 + 0.237 + 0.213 + 0.081 = 1.235$ 。

3 结论

通过单因素实验的方法, 研究了温度、各组分浓度与化学镀锡沉积速度之间的关系。通过线性拟合分析, 确定了 Sn^{2+} , $H_2PO_2^-$, H^+ 的反应级数分别为 0.302, 0.192 和 0.21, 硫脲、柠檬酸和酒石酸的反应级数分别为 0.237, 0.213 和 0.081。化学镀锡的总反应级数为 1.235 级, 表观活化能为 11.184 kJ/mol, 化学镀锡反应的动力学方程为 $r = 0.013 [Sn^{2+}]^{0.302} \cdot [H_2PO_2^-]^{0.192} [H^+]^{0.21} [L_1]^{0.237} [L_2]^{0.213} [L_3]^{0.081} \cdot \exp [3.811(T-353)/T]$ 。

参考文献

[1] 王星星, 龙伟民. 工艺条件对 BAg50CuZn 钎料表面电镀锡溶液电阻的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 76—78. WANG Xing-xing, LONG Wei-min. Effect of Technological Condition on Resistance of Electroplating Tin Solution Based on BAg50CuZn Brazing Filler Metal [J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 76—78.

[2] 蔡积庆. 印制板化学镀镍[J]. 表面技术, 1994(1): 31—33. CAI Ji-qing. A Process of Electroless Nickel Plating for Printed Circuit Boards [J]. Surface Technology, 1994(1): 31—33.

[3] 于金库, 王玉林. 非晶态 Ni-Sn-P 合金的研究[J]. 表面技术, 1996(6): 7—9. YU Jin-ku, WANG Yu-lin. Study of the Ni-Sn-P Amorphous

- Alloy[J]. Surface Technology, 1996(6):7—9.
- [4] 陈步明, 郭忠诚. 片状铜粉化学镀锡的工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2006, 28(5):8—11.
- CHEN Bu-ming, GUO Zhong-cheng. A Study on Process of Electroless Tin Plating on Flake Copper Powder[J]. Plating & Finishing, 2006, 28(5):8—11.
- [5] 孙武. 化学镀锡液中添加剂的影响研究[J]. 材料保护, 2007, 40(1):35—38.
- SUN Wu. Effect of Additives in Electroless Tin Plating Bath on Electrode Process and Gulling Properties[J]. Materials Protection, 2007, 40(1):35—38.
- [6] 王英. 化学镀锡添加剂对镀层厚度及表面形貌的影响[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(8):55—57.
- WANG Ying. Effect of Additive on Thickness and Appearance of Electroless Tin Coatings[J]. Environmental Science and Management, 2007, 32(8):55—57.
- [7] 赵杰. 化学镀锡预镀工艺对镀层质量的影响[J]. 电镀与环保, 2007, 27(6):19—21.
- ZHAO Jie. Effect of Preplating for Electroless Tin Plating on the Coating Quality[J]. Electroplating & Pollution Control, 2007, 27(6):19—21.
- [8] 王亚雄, 黄迎红. 甲基磺酸盐在锡及锡基合金镀层中的应用现状[J]. 电镀与涂饰, 2008, 27(2):26—29.
- WANG Ya-xiong, HUANG Ying-hong. Application Status of Methylsulfonate in Tin and Tin-based Alloy Plating[J]. Electroplating & Finishing, 2008, 27(2):26—29.
- [9] 王尚军. 超细铜粉的化学镀锡及其抗氧化性能研究[J]. 电子元件材料, 2008, 27(10):58—61.
- WANG Shang-jun. Study on Electroless Tin Plating and Antioxidation Properties of Ultrafine Copper Powder[J]. Electronic Components and Materials, 2008, 27(10):58—61.
- [10] 徐磊. 化学镀锡工艺参数对沉积速率、镀层厚度及表面形貌的影响[J]. 材料保护, 2009, 42(5):33—35.
- XU Lei. Effect of Plating Parameters on Plating Rate and Thickness as well as Surface Morphology of Electroless Tin Coating[J]. Materials Protection, 2009, 42(5):33—35.
- [11] KONG Y, SHAO J Q, WANG W C, et al. Electroless Sn-Ni Alloy Plating with High Sn Content Free of Activation[J]. Journal of Alloys and Compound, 2009, 477(1/2):328—332.
- [12] 李汉明, 陈春成. 印制电路板甲基磺酸盐化学镀锡工艺[J]. 材料保护, 2010, 43(12):39—41.
- LI Han-ming, CHEN Chun-cheng. Technology for Electroless Tin Plating of Printed Circuit Board in Methylsulfonate Bath[J]. Materials Protection, 2010, 43(12):39—41.
- [13] XU R D. Investigation of Deposition Mechanism and Characteristics of Electroless Sn Plating[J]. Advanced Materials Research, 2010, 139/141:410—413.
- [14] 王连邦, 褚君尉, 张品杰, 等. 锂离子电池锡合金负极薄膜材料制备及性能[J]. 浙江工业大学学报, 2012(5):473—476.
- WANG Lian-bang, CHU Jun-wei, ZHANG Pin-jie, et al. Preparation and Performance of Tin Alloy Film Anode Materials for Lithium Ion Battery[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2012(5):473—476.
- [15] 李峰, 张世超. 化学镀制备锡-锌-镍合金锂离子电池阳极材料[J]. 电镀与环保, 2012(1):32—36.
- LI Feng, ZHANG Shi-hao. Electroless Deposition of Sn-Zn-Ni Alloy Film for Anodic Materials of Lithium Ion [J]. Electroplating & Pollution Control, 2012(1):32—36.
- [16] 林国兴, 梅天庆, 裴玉汝. 分次催化法在印刷线路板上快速化学镀锡[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(7):626—629.
- LIN Guo-xing, MEI Tian-qing, PEI Yu-ru. Quick Electroless Tin Plating on PCB by Fractionated Catalysis Method[J]. Corrosion & Protection, 2012, 33(7):626—629.
- [17] 王瑀. 黄铜化学镀锡及其形貌变化过程的研究[J]. 电镀与环保, 2012, 32(2):21—23.
- WANG Yu. A Study of Electroless Tin Plating on Brass and Change Process of the Surface Topography[J]. Electroplating & Pollution Control, 2012, 32(2):21—23.
- [18] NIU L Y, SU Y C, SUN D R, et al. Electroless Sn Deposition on Magnesium Alloy and Wastewater Treatment[J]. Advanced Materials Research, 2012, 472—475:119—122.
- [19] 王星星, 龙伟民. BA₄₅CuZn 钎料表面化学镀锡的研究[J]. 表面技术, 2013, 42(3):56—58.
- WANG Xing-xing, LONG Wei-min. Research of Electroless Tin Plating on BA₄₅CuZn Brazing Filler[J]. Surface Technology, 2013, 42(3):56—58.
- [20] 周英智, 刘峥, 张京迪. 涤纶织物上化学镀铜镍合金的动力学研究[J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(5):30—33.
- ZHOU Ying-zhi, LIU Zheng, ZHANG Jing-di. Kinetic Study of Electroless Copper-nickel Alloy Plating on Polyester Fabric[J]. Electroplating & Finishing, 2012, 31(5):30—33.
- [21] 蒋柏泉, 刘贤相. 铜-镱改性化学镀制备陶瓷负载型钯膜的动力学研究[J]. 南昌大学学报(工科版), 2008, 30(1):12—15.
- JIANG Bai-quan, LIU Xian-xiang. Study on Kinetics of Palladium Inorganic Composite Membrane Prepared by Yb-La Modified Electroless Plating[J]. Journal of Nanchang University(Engineering & Technology), 2008, 30(1):12—15.