

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.02.002

## 超声波化学镀锡及其性能研究

何涛\*

(天津职业大学 生物与环境工程学院, 天津 300410)

**摘要:** 将超声波与化学镀锡工艺相结合, 研究了镀液温度对超声镀锡层微观形貌、表面成分和耐腐蚀性能的影响。结果表明: 超声波化学镀锡的沉积速度较常规化学镀锡提高了近 30 %, 获得的超声镀锡层表面比较平整致密, 表现出良好的耐腐蚀性能。随着镀液温度升高, 超声镀锡层的耐腐蚀性能先增强后减弱, 与表面状况发生明显变化有关。超声镀锡层成分未随着镀液温度升高而发生明显改变。镀液温度为 80 °C 时获得的超声镀锡层表面平整性和致密性最佳, 具有相对较好的耐腐蚀性能。

**关键词:** 超声波化学镀锡; 镀锡层; 镀液温度; 耐腐蚀性能

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

## Ultrasonic-Assisted Electroless Tin Plating and Its Properties

HE Tao\*

(Department of Biological and Environmental Engineering, Tianjin Vocational Institute, Tianjin 300410, China)

**Abstract:** Ultrasonic-assisted electroless tin plating was carried out, and the effect of bath temperature on the microstructure, surface composition and corrosion resistance of ultrasonic tin coating was studied. It was found that the deposition rate of ultrasonic-assisted electroless tin plating was nearly 30 % higher than that of conventional chemical tin plating, and the surface of ultrasonic tin coating was relatively flat and compact, showing good corrosion resistance. The results showed that the corrosion resistance of ultrasonic tin coating was first strengthened and then weakened with the rise of bath temperature, which was relative to obviously change of the surface condition of ultrasonic tin coating. However, the composition of ultrasonic tin coating was not changed obviously with the rise of bath temperature. The ultrasonic coating obtained at 80 °C presented a smooth and compact surface, and exhibited excellent corrosion resistance.

**Keywords:** ultrasonic-assisted electroless tin plating; tin coating; bath temperature; corrosion resistance

为确保电子元器件(如电容、电阻等)引脚和印制电路板焊盘具有良好的导电性和可焊性, 通常需要镀锡。化学镀锡与电镀锡相比具有均镀和深镀性好、操作简便等优点, 在解决某些工艺难题方面

具有优势, 近年来受到越来越多的关注。但化学镀锡存在沉积速度慢、锡镀层较薄的问题, 这在一定程度上限制了其应用拓展<sup>[1]</sup>。针对上述问题, 研究者致力于优化镀液配方和改善工艺条件, 以期加快

收稿日期: 2020-04-01

修回日期: 2020-05-23

作者简介: 何涛(1982—), 硕士, 副教授, 主要研究方向: 稀有金属材料、珠宝首饰材料与制备工艺。

email: stone\_hetao300@sina.com

基金项目: 天津市企业科技特派员资助项目(18JCTPJC58900); 天津职业大学科学研究基金项目(20191104)

沉积速度同时提高锡镀层的性能。超声波作用于液体中会产生一些独特效应,已被证实对化学镀过程起到有益效果。魏超等<sup>[2]</sup>研究了超声波辅助化学镀镍磷工艺,得到超声波可以加快沉积速度,改善化学镀镍磷合金镀层性能的结论。许洪胤等<sup>[3]</sup>研究了超声波作用下化学镀钴镍磷工艺,结果表明,超声波引起的空化效应可以改善化学镀钴镍磷合金镀层表面平整度。钟惠妹等<sup>[4]</sup>研究了超声波辅助化学镀镍铜磷工艺。关长斌等<sup>[5]</sup>研究了超声波作用下化学镀镍铬磷工艺,考察了超声波频率对镍铬磷非晶态薄膜性能的影响,证实了超声波产生的独特效应使化学镀层的性能得到改善。

本文将超声波与化学镀锡工艺相结合,拟利用超声波作用于镀液中产生的独特效应加快沉积速度,同时提高锡镀层的性能。

## 1 实验

### 1.1 基体材料及其预处理

基体材料为紫铜试样,实验前对试样进行预处理:(1)用1500#的金相砂纸打磨,除掉试样表面的氧化膜;(2)用丙酮反复擦试样表面,然后用清水冲洗;(3)将试样在体积分数10%的盐酸中浸泡2 min;(4)将试样在酒精中超声清洗5 min;(5)用去离子水彻底冲洗试样。

### 1.2 化学镀锡

预处理后的试样立即浸入镀液中,水浴加热使镀液温度保持在设定值,达到设定的施镀时间后取出试样。镀液成分为:氯化锡 20~25 g/L、磷酸二氢钠 15~20 g/L、硫脲 60~65 g/L、盐酸(36%) 40~45 mL/L、络合剂 65~70 g/L、稳定剂 15~20 g/L、抗氧化剂适量。其中络合剂为无机物,稳定剂为有机羧酸,抗氧化剂为含羟基有机化合物。

实验方案1:将镀槽放置于超声波清洗器中,分别进行常规化学镀锡、超声波化学镀锡实验,超声波频率为40 kHz,超声波功率为90 W,镀液温度为80℃,施镀时间为1 h。获得的锡镀层分别称为常规锡镀层、超声锡镀层。实验方案2:在超声波频率为40 kHz,超声波功率为90 W的条件下改变镀液温度进行化学镀锡实验,镀液温度分别为70、75、80、85、90℃,施镀时间为1 h。上述实验中,锡镀层都用清水洗净,立即烘干后进行性能检测。

## 1.3 锡镀层性能检测

### 1.3.1 沉积速度

采用称重法测定化学镀锡的沉积速度( $v$ ),计算公式如下所示:

$$v = \frac{\Delta m}{S \times t}$$

式中: $\Delta m$ 表示锡镀层质量,mg; $S$ 表示锡镀层表面积,mm<sup>2</sup>; $t$ 表示化学镀锡时间,h。

### 1.3.2 微观形貌和成分

采用S-4800型扫描电镜观察锡镀层的微观形貌,采用能谱仪分析锡镀层成分。采用TR200型粗糙度仪测量锡镀层的表面粗糙度,每个位置重复测3次,取平均值。

### 1.3.3 耐腐蚀性能

采用浸泡法检测锡镀层的耐腐蚀性能,将化学镀锡后的试样浸入3.5%氯化钠溶液中,观察锡镀层的腐蚀情况并记录。达到设定时间后取出试样,用清水洗净并立即烘干,采用扫描电镜观察腐蚀形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化学镀锡的沉积速度

超声波能加快沉积速度,对化学镀锡过程具有促进作用。超声波化学镀锡的沉积速度为0.0350 mg/(mm<sup>2</sup>·h),常规化学镀锡的沉积速度为0.0027 mg/(mm<sup>2</sup>·h),较常规提高了近30%。这说明其原因是超声波作用于镀液中产生的空化效应伴随着局部高温高压和冲击波,增强了基体表面活性,有利于化学镀锡反应连续进行<sup>[6]</sup>。另外,超声波产生的扰动效应和强力微射流,强化了镀液搅拌<sup>[7-8]</sup>,使镀液成分趋于均匀,这都能加快化学镀锡的沉积速度。

### 2.2 锡镀层的微观形貌、成分和耐腐蚀性能

图1为常规锡镀层和超声锡镀层的微观形貌。常规锡镀层表面分布着很多块状颗粒(尺寸为1~5 μm),有明显的凹凸感,表面非常粗糙。超声锡镀层表面虽然也分布着块状颗粒并且尺寸较大,但没有明显的凹凸不平,平整性较好。这说明超声波有利于改善锡镀层表面平整性和致密度。

对常规锡镀层和超声锡镀层的成分分析后得知,常规锡镀层和超声锡镀层都由Sn、S、C和O元素组成,如表1所示。分析认为,Sn元素来源于镀

液中的主盐,S和C可能是镀液中络合剂的反应产物,O元素与锡镀层表面吸附有关。各元素的质量分数相差不大,说明超声波对锡镀层成分几乎无影响。

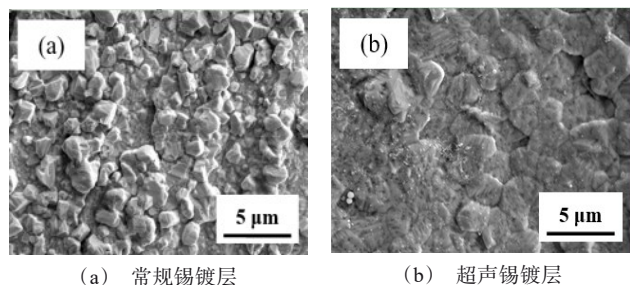


图1 不同锡镀层的微观形貌

Fig.1 Micro-morphology of different tin coatings

表1 不同锡镀层的成分

Tab.1 Composition of different tin coatings

元素	常规锡镀层/ (wt.%)	超声锡镀层/ (wt.%)
Sn	87.26	86.35
S	1.20	1.10
C	2.21	2.48
O	9.33	10.07

表2为不同锡镀层的腐蚀情况比较。从表2可知,腐蚀周期为36 h或72 h时,超声锡镀层的耐腐蚀性能都优于常规锡镀层。图2为常规锡镀层和超声锡镀层浸泡72 h后的腐蚀形貌,在常规锡镀层表面观察到较多大小不一的蚀孔,还有沿着块状颗粒边界蚀孔连成一体的现象,这将极大的降低锡镀层的耐腐蚀性能。在超声锡镀层表面只观察到散落分布的、独立存在的蚀孔(未连成一体),这说明超声锡镀层具有较佳的耐腐蚀性能,验证了上述结论。

### 2.3 镀液温度对超声锡镀层微观形貌、成分和耐腐蚀性能的影响

图3为不同镀液温度下超声锡镀层的微观形貌。70 °C时镀层表面存在呈多面体状和颗粒状的凸起,显得非常粗糙。随着镀液温度从70 °C升高到80 °C,镀层表面的凸起逐渐降低,平整性明显改善。但随着镀液温度从80 °C继续升高到90 °C,镀层表面的凸起(同样是呈多面体状和颗粒状)又逐渐显现,而且出现了不同程度的凹陷,如图3(e)所

示,90 °C时镀层表面局部凹陷很深,呈倒锥形。综合来看,80 °C时镀层表面平整性和致密性最佳。

表2 不同锡镀层的腐蚀情况比较

Tab.2 Comparison of corrosion situation of different tin coatings

分类	腐蚀情况	
	36 h	72 h
常规锡镀层	零星的蚀孔,锡镀层局部颜色变暗	出现蚀孔连成一体的现象,锡镀层局部颜色变暗
超声锡镀层	零星的蚀孔,锡镀层呈银白色	较多独立的、大小不一的蚀孔,锡镀层呈银白色

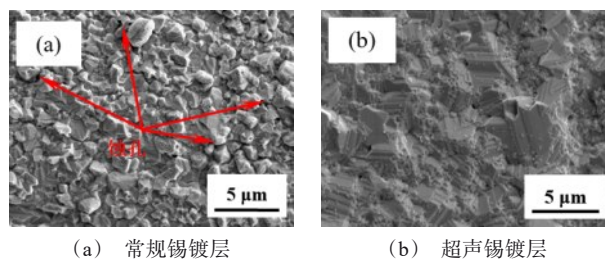


图2 不同锡镀层的腐蚀形貌

Fig.2 Corrosion morphology of different tin coatings

图4为不同镀液温度下超声锡镀层的表面粗糙度。70 °C时镀层表面粗糙度较高,为0.216 μm。随着镀液温度从70 °C升高到80 °C,表面粗糙度呈下降趋势,说明镀层的平整性得到改善,与上述分析结果一致。但随着镀液温度从80 °C继续升高到90 °C,表面粗糙度呈显著上升趋势,意味着镀层逐渐变得粗糙。80 °C时镀层的表面粗糙度最低,为0.181 μm。

Sn元素是锡镀层中主要元素,图5为不同镀液温度下超声锡镀层中Sn元素质量分数。尽管镀液温度不同,Sn元素质量分数几乎没有差别,都为86.5 %左右,说明镀液温度对镀层成分几乎无影响。

表3为不同镀液温度下超声锡镀层的腐蚀情况。随着镀液温度从70 °C升高到80 °C,镀层的腐蚀情况逐渐减轻,但随着镀液温度从80 °C继续升高到90 °C,镀层的腐蚀情况转而加重。分析认为,随着镀液温度升高,镀层的耐腐蚀性能先增强后减弱与镀层的表面状况发生明显变化有关,粗糙的表



面与腐蚀介质接触面积较大,必然引起比较严重的腐蚀<sup>[9]</sup>,而平整性较好的表面与腐蚀介质接触面积

小,不容易发生较大面积的腐蚀,自然具有较好的耐腐蚀性能。

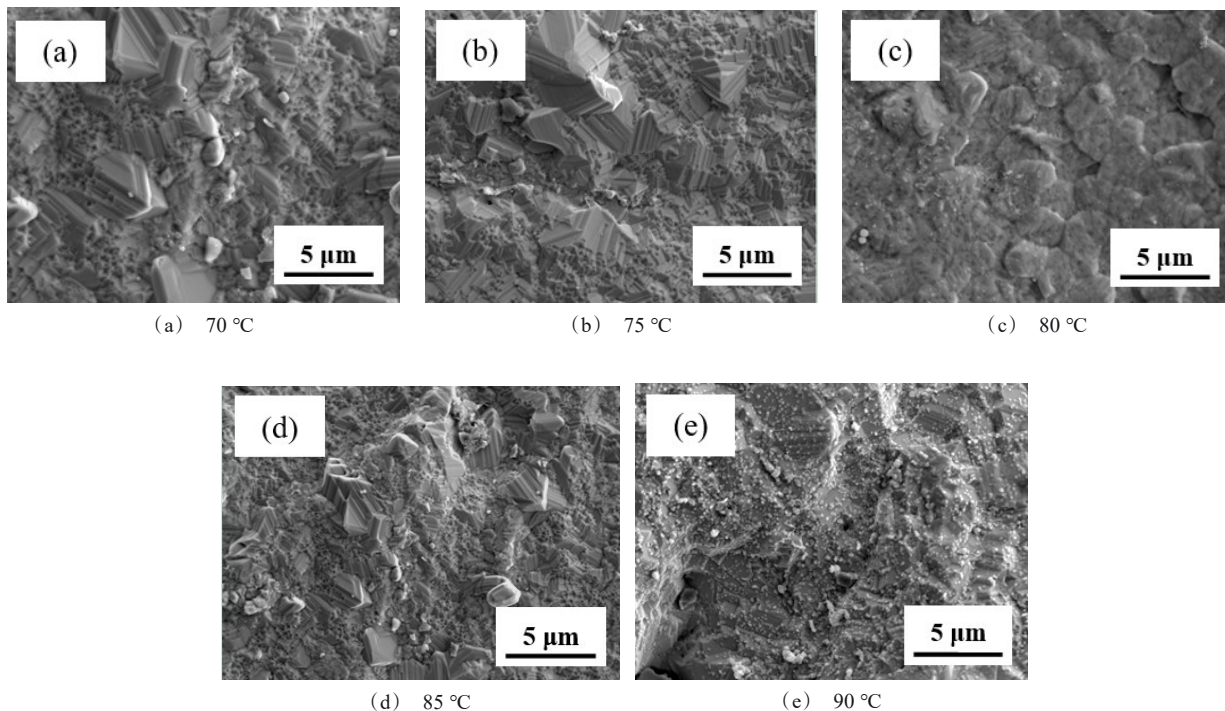


图 3 不同镀液温度下超声锡镀层的微观形貌

Fig.3 Micro-morphology of ultrasonic tin coatings obtained at different bath temperature

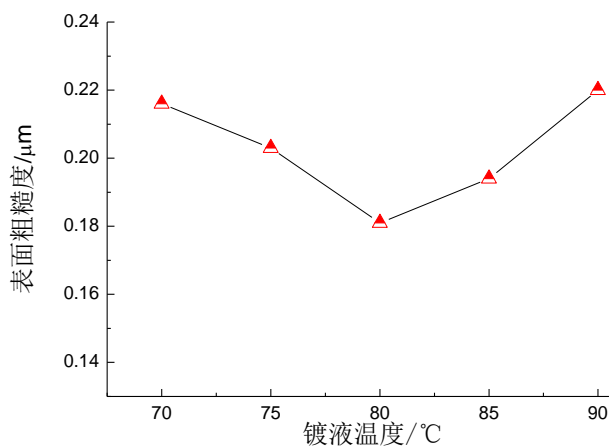


图 4 不同镀液温度下超声锡镀层的表面粗糙度

Fig.4 Surface roughness of ultrasonic tin coatings obtained at different bath temperature

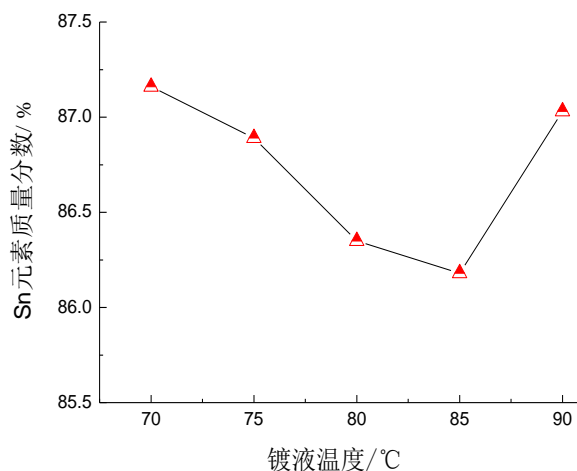


图 5 不同镀液温度下超声锡镀层中 Sn 元素质量分数

Fig.5 Mass fraction of Sn in ultrasonic tin coatings obtained at different bath temperature

表3 不同镀液温度下超声锡镀层的腐蚀情况比较

Tab.3 Comparison of corrosion situation of ultrasonic tin coating obtained at different bath temperature

镀液温度/℃	腐蚀情况	
	36 h	72 h
70	较多独立的蚀孔,锡镀层局部颜色变暗	出现蚀孔连成一体的现象,锡镀层局部发黑
75	较多独立的蚀孔,锡镀层呈银白色	蚀孔大小不一,锡镀层局部颜色变暗
80	零星的蚀孔,锡镀层呈银白色	较多大小不一的蚀孔,锡镀层呈银白色
85	零星的蚀孔,锡镀层呈银白色	蚀孔大小不一,锡镀层局部颜色变暗
90	较多独立的蚀孔,锡镀层局部颜色变暗	出现蚀孔连成一体的现象,锡镀层局部发黑

### 3 结论

(1)超声波能加快沉积速度,对化学镀锡过程具有促进作用,超声波化学镀锡的沉积速度为 $0.0350 \text{ mg}/(\text{mm}^2 \cdot \text{h})$ ,较常规化学镀锡提高了近30%。超声波还有利于改善锡镀层表面平整性和致密度,进而提高耐腐蚀性能,但对锡镀层成分近无影响。

(2)镀液温度变化对超声锡镀层的微观形貌和耐腐蚀性能有不同程度的影响,但对超声锡镀层成分近无影响。随着镀液温度从 $70^\circ\text{C}$ 升高到 $80^\circ\text{C}$ ,镀层平整性明显改善,表面粗糙度降低,耐腐蚀性能增强,但随着镀液温度从 $80^\circ\text{C}$ 继续升高到 $90^\circ\text{C}$ ,镀层逐渐变得粗糙,耐腐蚀性能减弱。

(3)镀液温度为 $80^\circ\text{C}$ 时获得的镀层具有较好的耐腐蚀性能,与其表面粗糙度较低(约 $0.181 \mu\text{m}$ )和表面致密性较好有关。

### 参考文献

- [1] 徐磊,何捍卫,周科朝. 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): 32-35.  
Xu L, He H W, Zhou K C. Effect of plating parameters on plating rate and thickness as well as surface morphology of electroless tin coating[J]. Materials Protection, 2009, 42(5): 32-35 (in Chinese).
- [2] 魏超,任婷. 超声波辅助化学镀Ni-P工艺研究[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 91-95.  
Wei C, Ren T. Technology of ultrasonic-assisted Ni-P electroless plating[J]. Surface Technology, 2017, 46(3): 91-95 (in Chinese).
- [3] 许洪胤,李莉,钟洪鸣. 超声波化学镀Co-Ni-P工艺[J]. 材料保护, 2010, 43(6): 31-34.  
Xu H Y, Li L, Zhong H M. Technology for ultrasound-assisted electroless plating of Co-Ni-P alloy[J]. Materials Protection, 2010, 43(6): 31-34 (in Chinese).
- [4] 钟惠妹,黄振霞,许彩霞,等. 超声波化学镀Ni-Cu-P合金[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(6): 8-11.  
Zhong H M, Huang Z X, Xu C X, et al. Electroless deposition of Ni-Cu-P alloy enhanced by ultrasonic wave [J]. Electroplating & Finishing, 2005, 24(6): 8-11 (in Chinese).
- [5] 关长斌,周振君. 超声波对化学镀Ni-Cr-P非晶态薄膜的金刚石性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 1996, 4(3): 111-114.  
Guan C B, Zhou Z J. Effect of ultrasonic wave on diamond properties of electroless Ni-Cr-P amorphous films [J]. Materials Science and Technology, 1996, 4(3): 111-114 (in Chinese).
- [6] Luo L M, Yu J, Luo J, et al. Preparation and characterization of Ni-coated  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  powder by room temperature ultrasonic-assisted electroless plating[J]. Ceramics International, 2010, 36(6): 1989-1992.
- [7] Cobley A J, Saez V. The use of ultrasound to enable low temperature electroless plating[J]. Circuit World, 2012, 38(1): 12-15.
- [8] Sun H, Guo X L. Influence of ultrasonic on the microstructure and properties of electroless plating Ni-Co-P coating at low temperature[J]. Advanced Materials Research, 2011, (314-316): 259-262.
- [9] 曲红波,卫英慧,侯利锋,等. Q235表面纳米化后耐蚀性研究[J]. 太原理工大学学报, 2015, 46(5): 499-503.  
Qu H B, Wei Y H, Hou L F, et al. Corrosion resistances of nanocrystalline Q235[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2015, 46(5): 499-503 (in Chinese).