MLCC 三层镀中甲基磺酸镀锡体系工艺条件 对锡镀层性能影响的研究(续)

冯 辉,娄红涛,李基森,杨卫花,陈 玫

(广东风华高新科技股份有限公司研究院,广东 肇庆 526020)

摘 要:针对了片式多层陶瓷电容器(MLCC)三层镀甲基磺酸镀纯锡体系,提高镀液中Sn²⁺ 离子浓度、添加剂浓度及 增大阴极电流密度对电流效率、沉积速度、最大允许电流密度及镀层性能等几个方面的影响。结果表明,提高Sn²⁺离 子浓度和阴极电流密度后,添加剂I按Sn²⁺离子浓度比例相应提高,添加剂II浓度不变,阴极电流密度提高至 0.3~0.35 A/dm²,沉积速度加快,即镀得相同厚度的镀层,其电镀时间可比原来工艺缩短三分之一,收到缩短电镀生产周期、 提高生产设备利用率的效果。

关键词:甲基磺酸;镀锡体系;沉积速度;离子浓度 中图分类号:TG174.441 文献标识码:A 文章编号:1007-9289(2006)02-0030-06

Study on Influence of Processing Conditions of Methanesulfonic Tin-plating System on Tin Coating Performance in MLCC Three-Layer Plating (continue)

FENG Hui, LOU Hong-tao, LI Ji-sen, YANG Wei-hua, CHEN Mei

(Guangdong FengHua Advanced Technology Holding CO., LTD, Zhaoqing Guangdong 526020)

Abstract: As to methanesulfonic tin plating system in MLCC(Multilayer Ceramic Capacitor) three-layer plating, this paper, studied the influence of enhancing Sn^{2+} concentration, additive concentration and current density of cathode on current efficiency, deposition rate, maximum allowable current density and coating performance. The result showed that after enhancing Sn^{2+} concentration and current density of cathode, the concentration of additive I was increased as Sn^{2+} concentration, additive II was unchanged, the current density of cathode was going up to $0.3 \sim 0.35$ A/dm², then the deposition rate was accelerated, that is to say, the time required for plating the coating of same thickness was reduced to one third of the original process. So that the purpose of cutting down plating production cycle and increasing the utilization rate of production facility was accomplished. **Key words:** methanesulfonic; tin-plating system; deposition rate; ion concentration

0 引 言

目前,甲基磺酸镀锡体系因具有镀液稳定性 好、镀层质量高的优点^[1],已经在很多领域得到了 广泛的应用^[2],作者曾报道了甲基磺酸镀锡体系中 pH值、温度和阴极电流密度对片式多层陶瓷电容器 (Multilayer Ceramic Capacitor,缩写MLCC)三层镀 镀层性能的影响^[3],它只是对目前生产中规定工艺 范围的优化。可是,在实际生产中,随着生产规模 的扩大,逐渐提出了一个新的课题,由于原工艺的 电流密度长期规定在 0.18~0.25 A/dm²,对现有电 镀设备的生产压力很大,扩大生产规模势必需要

收稿日期:2006-02-17 作者简介:冯辉(1979-),男(汉),广西桂林人,助理工程师,理学士。 增加对电镀设备的投入,增加成本。能否在原来工 艺的基础上,在不增加对电镀设备投入的前提下, 进一步挖掘现有电镀设备的生产潜力,扩大产能。 即能否加快电镀速度,缩短生产周期。要加快电镀 速度,势必要提高阴极电流密度。目前采用的甲基 磺酸镀锡体系中尚有多少提高阴极电流密度的空 间?如果提高电流密度,相应的电镀工艺条件又有 什么变化?为此,文中研究了提高Sn²⁺离子浓度及 提高阴极电流密度后,对电镀工艺以及锡镀层性能 的影响。与此同时,研究了两种添加剂用量的影响, 给出了Sn²⁺离子浓度、添加剂用量和阴极电流密度 的最佳范围。

1 试 验

第2期

1.1 试剂及材料

试验用的电镀材料由广东肇庆羚光电子化学 品材料科技有限公司生产提供,包括开缸剂、锡浓 缩液、添加剂 I、添加剂 II 等。 阳极:99.99 %的 锡板。铜片:(厚)100 mm×65 mm×0.2 mm;(薄) 100 mm×65 mm×0.05 mm。

1.2 仪器及设备

广州二轻研究所生产的JZ-T型赫尔槽试验仪 和 250 ml 赫尔槽、Mettler Toledo 公司生产的 AB104 -N 型电子天平、中国科学院科学仪器厂生产的 KYKY-3800 型扫描电子显微镜、美国 Thermo Orion 公司生产的 420A+型 pH 计。

1.3 试验方法

赫尔槽试验取电流强度为 0.1、0.2、0.3、0.4、 0.5 A,其对应的实际平均阴极电流密度则是 0.22、 0.44、0.67、0.89、1.11 A/dm²。风华公司在实际生 产中使用的阴极电流密度是在 0.18~0.25 A/dm², 其对应的电流强度则是在 0.1~0.2 A。Sn²⁺离子浓 度则分为 12、15、18、21 g/L。添加剂I、添加剂 II根据实际匹配调整, 镀液体系中其它成份浓度不 变, 温度为 23 ℃, pH值为 3.5。试验中除做扫描 电镜图片的试片采用薄铜片之外,其余试验试片均 采用厚铜片。

1.4 试片上各点的电流密度

关于赫尔槽试片上各点的电流密度计算方面 有多种经验公式(见表1),文中选择了计算范围较 宽的天津大学张宏祥的经验公式来计算电流密度。 试片最大允许电流密度为试片烧焦分界处的电流 密度。电流密度经验公式的应用范围是铜片从近端 0.5~9.5 cm 处,但是试验中电流强度为0.5 A 时, 试片烧焦处不到0.5 cm,不在经验公式范围内。为 了增大试片烧焦程度,使其烧焦在0.5~9.5 cm 范围 之内,因此在计算试片最大允许电流密度时,采用 电流强度为0.7 A 进行试验。不同电流强度下,试 片上电流密度的计算值如表 2 所列。

表 1 电流密度计算公式^[4]

Table 1 Formula of current density							
作者	计算式	L 的范围/cm					
Sedusk	$Dc = I (5.12 - 5.26 \log L)$	0.6~8.3					
DIN50957	$Dc = I (5.10 - 5.24 \log L)$	0.6~8.3					
Watson	$Dc = I (4.08 - 3.96 \log L)$						
Rousslot	$Dc = I (3.96 - 3.88 \log L)$						
寺门、长板	$Dc = I (4.44 - 4.25 \log L)$	0.5~8.0					
● 张宏祥(天津大学)	$Dc = I (4.47 - 4.13 \log L)$	0.5~9.5					

注: I为通过赫尔槽的电流强度(A);L为阴极某点至阴极近端的距离(cm);Dc为阴极上某点相应的电流密度(A/dm²); 若以 267 ml规格赫尔槽装 250 ml溶液,则其Dc值应乘以 267/250=1.068。

表 2	不同电流强度下试片上电流密度的计算值

	2 Calculated value of current density on sample under uncert current suchgan (4). Available						
由法扣库/4 -			试片近端	皆距离/cm			
电流强度/A	0.5	1.0	3.0	5.0	7.0	9.0	
0.1	0.61	0.48	0.27	0.17	0.10	0.06	
0.2	1.22	0.96	0.54	0.34	0.20	0.11	
0.3	1.83	1.43	0.80	0.51	0.31	0.17	
0.4	2.44	1.91	1.07	0.68	0.42	0.22	
0.5	3.05	2.39	1.34	0.85	0.52	0.28	
0.7	4.27	3.34	1.88	1.19	0.73	0.39	

Table 2 Calculated value of current density on sample under different current strength (单位: A/dm²)

2 结果与讨论

2.1 原镀锡工艺分析

从试验结果可知,镀层近端烧焦程度是随着电流强度的增加而逐渐严重的,文中将镀层近端烧焦 分界处的电流密度定义为最大可允许电流密度。以 距离近端 1.0 cm处B点为例(见图 1),电流强度小于 0.4 A时,此处几乎没有烧焦现象;电流强度为 0.5 A 时,近端烧焦也不到B点,当电流强度达 0.7 A时, 近端烧焦达 1.5 cm处(见表 3),此处电流密度 2.80 A/dm²,即此点的最大允许电流密度。而实际生产 中使用的电流密度只有 0.18~0.25 A/dm²,远远低 于最大可允许电流密度。从表 3 还可以看出在电流 强度为 0.1~0.4 A内,试片上镀锡层均符合要求, 换言之,其允许的电流密度可以高达 1.91 A/dm²(见 表 2)。因此可以认为提高生产中原镀锡工艺的阴 极电流密度,从而实现加快电镀速度,达到提高电 镀设备生产能力的目的是有可能的。



Fig.1 Situation of copper sample

另一方面考虑到提高阴极电流密度后,阴极表 面附近Sn²⁺离子沉积速度加快,容易产生离子空泛 效应,因此在提高了阴极电流密度的同时需相应提 高Sn²⁺离子浓度。

表 3 不同电流强度下试片锡镀层外观

Table 3 Appearance of coating under different current strength

Sn ²⁺	添加剂I	添加剂 Ⅱ		不同电	流强度(A) 下锡镀层	外观	
g/L	ml/L	ml/L	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7
12	100	10	远端部分不 上镀	正常	正常	近端少许 烧焦	烧焦 <0.5cm	近端烧 焦1.5cm

2.2 Sn²⁺离子浓度的影响

在其它工艺条件不变的情况下,将Sn²⁺离子浓 度分别从 12 g/L提高到 15 g/L、18 g/L和 21 g/L进行 试验,发现赫尔槽的电流强度为 0.2 A、0.3 A时均 正常,但为 0.4 A时,试片近端均出现少许烧焦(见 表 4),表明在近端处的电流密度均已达到最大允许 电流密度。也说明了在最大允许电流密度以内,上 述Sn²⁺离子浓度的影响并不明显。如果把电流强度 提高到 0.7 A时,发现试片近端烧焦程度随Sn²⁺离子 浓度提高有明显的减小,最大允许电流密度明显提高,从 2.80 A/dm²增大到 4.03 A/dm²(见表 5)。因而可以认为,在正常情况下, Sn²⁺离子浓度在 12 g/L 至 21 g/L之间都能满足工艺要求。只有当电流密度 接近最大允许电流密度,阴极产生离子空泛,镀层 烧焦时, Sn²⁺离子浓度才有明显影响。但在电流效 率与沉积速度试验中发现提高Sn²⁺离子浓度有明显 作用,故其它试验均取Sn²⁺离子浓度为 18 g/L进行。

表 4 不同电流强度下Sn²⁺离子浓度对镀层性能的影响

	Table 4	The influence of Sn ²⁺ concentration on coating performance under different current strength							
试验	Sn ²⁺ /	添加剂 I/	添加剂 II/		不同电	流强度	(A) 下锡镀层外观		
序号	(g/L)	(ml/L)	(ml/L)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	
1	12	100	10	远端部分不上镀	正常	正常	近端少许烧焦	烧焦	
2	15	100	10	远端部分不上镀	正常	正常	近端少许烧焦	烧焦	
3	18	100	10	远端部分不上镀	正常	正常	近端少许烧焦	烧焦	
4	21	100	10	远端部分不上镀	正常	正常	近端少许烧焦	烧焦、近端下 部产生毛刺	

冯 辉等: MLCC 三层镀中甲基磺酸镀锡体系工艺条件对锡镀层性能影响的研究(续)

Table 5 The influence of Sn^{2+} concentration on maximum permitted current density									
试验序号	Sn ²⁺ / (g/L)	添加剂 I/ (ml/L)	添加剂 II/ (ml/L)	0.7A 电流强度下 锡镀层外观	最大允许电流密度/ (A/dm ²)				
1	12	100	10	近端烧焦 1.5cm	2.80				
2	15	100	10	近端烧焦 1.0cm	3.34				
3	18	100	10	近端烧焦 0.7cm	3.82				
4	21	100	10	近端烧焦 0.6cm、近端 下部产生毛刺	4.03				

表 5 Sn²⁺离子浓度对最大允许电流密度的影响

2.3 添加剂 I 的影响

提高Sn²⁺离子浓度后,镀锡溶液原配方成份将 发生变化。其中比较明显的是添加剂的含量会相对 减少,这对镀锡有否影响?为此,选定Sn²⁺离子浓 度为18g/L,改变添加剂I的含量,观察镀层变化。 试验结果表明将添加剂I浓度按Sn²⁺离子浓度比例 提高,在电流强度为0.4 A时可以看出,在提高浓 度前试片近端出现的少许烧焦现象消失了,此结果 表明添加剂I浓度提高有助于改善试片镀层性能,当 再提高添加剂I浓度时,近端又出现少许黄色物质 (见表 6)。

在电流强度为 0.7A时,试片近端烧焦程度随添 加剂I浓度提高而逐渐减小,最大允许电流密度逐渐 提高,从 3.82 A/dm²增大到 4.03 A/dm²(见表 7), 但是当再提高时,近端烧焦程度反而严重达 1.1 cm, 最大允许电流密度降为 3.01 A/dm²。试验结果表明 添加剂I的用量与Sn²⁺离子浓度有最佳比例,随Sn²⁺ 离子浓度变化按比例调整。

表 6 添加剂 I 对镀层性能的影响

Table 6 The influence of additive I on coating performan	ce
--	----

试验	Sn ²⁺ /	添加剂 I/	添加剂 Ⅱ/	不同	目电流强度	ŧ(A)下	锡镀层外观	
序号	(g/L)	(ml/L)	(ml/L)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
1	18	100	10	远端部分不上镀	正常	正常	近端少许烧焦	烧焦
2	18	140	10	远端部分不上镀	正常	正常	正常	烧焦
3	18	180	10	远端部分不上镀	正常	正常	近端少许烧焦	烧焦

表 7 添加剂 I 对最大允许电流密度的影响

 Table 7
 The influence of additive I on maximum permitted current density

试验 序号	Sn2+/ (g/L)	添加剂 I/ (ml/L)	添加剂 II/ (ml/L)	0.7A 电流强度下锡镀层外观	最大允许电流密度/ (A/dm ²)
1	18	100	10	近端烧焦 0.7cm	3.82
2	18	140	10	近端烧焦 0.6cm	4.03
3	18	180	10	近端烧焦 1.1cm	3.01

2.4 添加剂 II 的影响

添加剂I的用量随Sn²⁺离子浓度变化,按比例调 整。添加剂Ⅱ是否具有同样要求?试验结果表明添 加剂Ⅱ用量不能按比例调高,在试验范围内,以 8 ml/L至 10 ml/L为宜(见表 8、表 9)。

2.5 电流大小的影响

2.5.1 提高阴极电流密度后对镀层表面结构的影响 文献[3]曾报道在规定的工艺条件下,甲基磺酸 镀锡体系允许有较宽的电流密度范围 0.04~1.40 A/dm²。但是进一步提高电流密度,由于沉积速度 的加快,发现镀层表面结晶的颗粒变得粗大。试验 以薄铜片为试片,电流强度为 0.5 A,分别取至近 端距离 1、3、5、7、9 cm 5 处做镀层表面SEM扫 描电镜图片,结果见表 2 和图 2。由于镀层晶粒大 小影响镀层致密性,所以电流密度也不能提得太 高,应控制在 0.2~0.5 A/dm²范围为宜。

		Table	8 The influe	ence of additive	I on coat	ing performa	ance	
试验	Sn ²⁺ /	添加剂 I/	添加剂 Ⅱ⁄		不同电流	冠强度 (A)	下锡镀层外观	
序号	(g/L)	(ml/L)	(ml/L)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
1	18	140	14	远端部分不 上镀	正常	少许黄色 固体物质	近端少许烧焦 少量黄色固体物质	烧焦
2	18	140	10	远端部分不 上镀	正常	正常	正常	烧焦
3	18	140	8	远端部分不 上镀	正常	正常	正常	烧焦
4	18	140	6	远端部分不 上镀	正常	正常	正常	烧焦

表 8 添加剂 II 对镀层性能的影响

表 9 添加剂 11 对最大允许电流密度的意	影响
------------------------	----

Table 9 The influence of additive II on maximum permitted current density

-	试验 序号	$\operatorname{Sn}^{2+}/(g/L)$	添加剂 I/ (ml/L)	添加剂 II/ (ml/L)	0.7A 电流强度下锡镀 层外观/cm	最大允许电流密度/(A/dm ²)
-	1	18	140	14	近端烧焦 0.8	3.64
	2	18	140	10	近端烧焦 0.6	4.03
	3	18	140	8	近端烧焦 0.5	4.27
	4	18	140	6	近端烧焦 0.6	4.03



(a) 近端区 1cm 处



(c) 近端区 5cm 处





离子浓度、调整添加剂I和添加剂II的含量后的沉积 速度和电流效率数值。从中可以看出,随着电流强 度增大 (即电流密度增大),沉积速度加快,但电 流效率明显下降。再次表明了提高电流密度虽然可 以加快电镀速度,但必须顾及到镀层质量、电流效 率。同时还可以看出,提高Sn²⁺离子浓度对提高沉 积速度和电流效率均有作用。

	Table 10 The influence of current on deposition rate and current efficiency												
						不同时	电流强度	ŧ(A) Ţ	沉积速	度和电流	流效率		
序号	Sn ²⁺ /	Sn ^{2+/} 添加剂 I/ 添加齐		0.1		0.2		0.3		0.4		0.5	
	(g/L)	(ml/L)	(ml/L)	沉积 速度/ (μm/h)	电流 效率/ %	沉积 速度/ (µm/h)	电流 效率/ %	沉积 速度/ (μm/h)	电流 效率/ %	沉积 速度/ (μm/h)	电流 效率/ %	沉积 速度/ (μm/h)	电流 效率/ %
1	12	100	10	5.69	84.59	8.47	62.90	10.07	49.88	12.04	44.73	13.72	40.78
2	15	100	10	5.66	84.04	9.27	68.86	10.07	49.88	11.79	43.78	14.56	43.27
3	18	100	10	5.69	84.59	9.56	71.03	10.91	47.35	12.88	47.85	15.11	44.90
4	18	140	10	6.17	91.64	9.34	69.40	11.09	54.95	12.88	47.85	14.85	44.14

表 10 电流强度大小对沉积速度和电流效率的影响

^{**}沉积速度 $V = \Delta m/s \cdot d \cdot t$, Δm 通过电子天平称重计算。其中s为试片受镀面积, cm²; d为锡密度, g/cm³; t为时间, h。 ^{**}电流效率 $\eta = \Delta m/I \cdot C \cdot t$, Δm 通过电子天平称重计算。其中I为电流强度,A;C为电化当量,克/安培小时;t为时间, h.

3 结 论

5

21

(1) 试验表明,目前文中体系生产上规定工艺 范围内的阴极电流密度 (0.18~0.25 A/dm²),尚有 很大的提升空间。综合考虑镀层性能、电流效率等 因素, 阴极电流密度提高至 0.3~0.35 A/dm²为宜。

10

180

(2) 为保证阴极电流密度提高后工艺的稳定 性, Sn²⁺离子浓度从原来的 12 g/L提高到 18 g/L, 添加剂I从原来的 100 ml/L提高到 140 ml/L, 添加剂 Ⅱ不变。做上述调整后,在规定工艺条件下,提高 电流密度,沉积速度明显加快,镀锡时间缩短三分 之一,且镀层性能良好。

(3) 文中试验为赫尔槽结果, 生产线上应用视 实际情况调整。

参考文献:

- [1] 李基森,陈锦清.甲基磺酸盐体系电镀液的研究 [J]. 中国表面工程, 2000,13(3):1-3.
- [2] Balaji R, Malathy Pushpavanam. 甲基磺酸在电镀相 关金属精饰领域的应用 [J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(5): 40-45.
- [3] 娄红涛,冯辉,李基森,等. MLCC 三层镀中甲基 磺酸镀锡体系工艺条件对锡镀层性能影响的研究

[J]. 中国表面工程, 2005, 18(6):35-40.

6.46 95.97 9.74 72.39 11.97 59.28 13.76 51.10 17.70 52.60

[4] 曾华梁,吴仲达,陈钥武,等.电镀工艺手册 [M].北 京: 机械工业出版社, 1997,870.

作者地址:广东肇庆风华路18号风华电子城	526020						
广东风华高新科技股份公司研究院							
Tel: 13560931733/ (0758)2865149							
E-mail:zshyfabc@yahoo.com.cn							

(上接第 29 页)							

- [8] Tanaka Y, Gut T M, et al. Properties of (Ti Al) N coating for cutting tools prepared by the cathodic arc ion plating method [J]. Vacuum Science Technology, 1992,10(4):1749-1756.
- [9] Bccker S, Rahmal A. Oxidation behavior of TiAl alloys [J]. Oxidation of Metals,1992,38(5):425.
- [10] 郝建民. TiAl 合金微弧氧化陶瓷层高温特性的研究 [J]. 材料保护, 2005(1):24.

作者地址:北京清华大学摩擦学国家重点实验室 100084 Tel: (010)62795148 E-mail: zhuangye115@sohu.com