

## 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 玮

(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  $\text{Sn}^{2+}$  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  $\text{Sn}^{2+}$  离子浓度和阴极电流密度后, 添加剂 I 按  $\text{Sn}^{2+}$  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  $0.3\sim0.35 \text{ A}/\text{dm}^2$ , 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  $\text{Sn}^{2+}$  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  $\text{Sn}^{2+}$  concentration and current density of cathode, the concentration of additive I was increased as  $\text{Sn}^{2+}$  concentration, additive II was unchanged, the current density of cathode was going up to  $0.3\sim0.35 \text{ A}/\text{dm}^2$ , 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<sup>[1]</sup>, 已经在很多领域得到了广泛的应用<sup>[2]</sup>, 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<sup>[3]</sup>, 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  $0.18\sim0.25 \text{ A}/\text{dm}^2$ , 对现有电镀设备的生产压力很大, 扩大生产规模势必需要

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  $\text{Sn}^{2+}$  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  $\text{Sn}^{2+}$  离子浓度、添加剂用量和阴极电流密度的最佳范围。

### 1 试验

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。

### 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/dm<sup>2</sup>。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/dm<sup>2</sup>,其对应的电流强度则是在0.1~0.2 A。Sn<sup>2+</sup>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 °C,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<sup>[4]</sup>

Table 1 Formula of current density

作者	计算式	L 的范围/cm
Sedusk	$D_c = I (5.12 - 5.26 \log L)$	0.6~8.3
DIN50957	$D_c = I (5.10 - 5.24 \log L)$	0.6~8.3
Watson	$D_c = I (4.08 - 3.96 \log L)$	
Rousslot	$D_c = I (3.96 - 3.88 \log L)$	
寺门、长板	$D_c = I (4.44 - 4.25 \log L)$	0.5~8.0
● 张宏祥(天津大学)	$D_c = I (4.47 - 4.13 \log L)$	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/dm<sup>2</sup>);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

Table 2 Calculated value of current density on sample under different current strength (单位: A/dm<sup>2</sup>)

电流强度/A	试片近端距离/cm					
	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

## 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  $2.80 \text{ A/dm}^2$ ，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  $0.18 \sim 0.25 \text{ A/dm}^2$ ，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  $0.1 \sim 0.4 \text{ A}$  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

$\text{A/dm}^2$ (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。

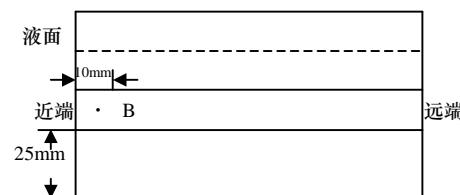


图 1 铜试片情况

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  $\text{Sn}^{2+}$  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  $\text{Sn}^{2+}$  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

$\text{Sn}^{2+}$ g/L	添加剂 I ml/L	添加剂 II ml/L	不同电流强度 (A) 下锡镀层外观					
			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 $<0.5\text{cm}$	近端烧焦 1.5cm

### 2.2 $\text{Sn}^{2+}$ 离子浓度的影响

在其它工艺条件不变的情况下，将  $\text{Sn}^{2+}$  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  $\text{Sn}^{2+}$  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

$\text{Sn}^{2+}$  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  $2.80 \text{ A/dm}^2$  增大到  $4.03 \text{ A/dm}^2$  (见表 5)。因而可以认为，在正常情况下， $\text{Sn}^{2+}$  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， $\text{Sn}^{2+}$  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  $\text{Sn}^{2+}$  离子浓度有明显作用，故其它试验均取  $\text{Sn}^{2+}$  离子浓度为 18 g/L 进行。

表 4 不同电流强度下  $\text{Sn}^{2+}$  离子浓度对镀层性能的影响

Table 4 The influence of  $\text{Sn}^{2+}$  concentration on coating performance under different current strength

试验序号	$\text{Sn}^{2+}/\text{g/L}$	添加剂 I/ ml/L	添加剂 II/ ml/L	不同电流强度 (A) 下锡镀层外观				
				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

表 5  $\text{Sn}^{2+}$  离子浓度对最大允许电流密度的影响  
Table 5 The influence of  $\text{Sn}^{2+}$  concentration on maximum permitted current density

试验序号	$\text{Sn}^{2+}/(\text{g/L})$	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/ ( $\text{A}/\text{dm}^2$ )
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

### 2.3 添加剂 I 的影响

提高  $\text{Sn}^{2+}$  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  $\text{Sn}^{2+}$  离子浓度为 18 g/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  $\text{Sn}^{2+}$  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  $\text{A}/\text{dm}^2$  增大到 4.03  $\text{A}/\text{dm}^2$  (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  $\text{A}/\text{dm}^2$ 。试验结果表明添加剂 I 的用量与  $\text{Sn}^{2+}$  离子浓度有最佳比例, 随  $\text{Sn}^{2+}$  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 performance

试验序号	$\text{Sn}^{2+}/(\text{g/L})$	添加剂 I/ (ml/L)	添加剂 II/ (ml/L)	不同电流强度 (A) 下锡镀层外观				
				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	$\text{Sn}^{2+}/(\text{g/L})$	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/ ( $\text{A}/\text{dm}^2$ )
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  $\text{Sn}^{2+}$  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  $\text{A}/\text{dm}^2$ 。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  $\text{A}/\text{dm}^2$  范围为宜。

表 8 添加剂 II 对镀层性能的影响  
Table 8 The influence of additive II on coating performance

试验序号	Sn <sup>2+</sup> / (g/L)	添加剂 I/ (ml/L)	添加剂 II/ (ml/L)	不同电流强度 (A) 下锡镀层外观				
				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	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 9 添加剂 II 对最大允许电流密度的影响  
Table 9 The influence of additive II on maximum permitted current density

试验序号	Sn <sup>2+</sup> / (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 <sup>2</sup> )	
					0.7A	1.0A
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	

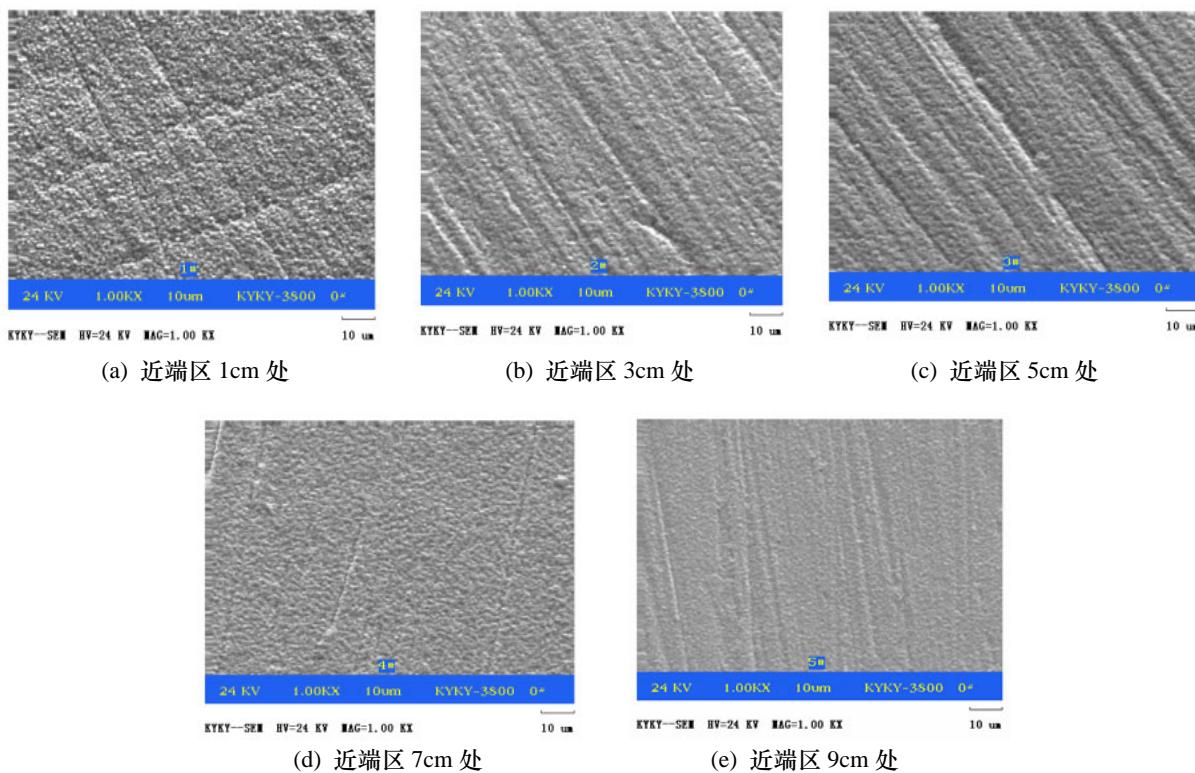


图 2 镀层表面 SEM 扫描电镜图片 ×1000

Fig.2 SEM images of coating surface ×1000

### 2.5.2 电流密度大小对电流效率和沉积速度的影响

表 10 列出了电流强度为 0.1~0.5A 时, 提高 Sn<sup>2+</sup>

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 $\text{Sn}^{2+}$ 离子浓度对提高沉积速度和电流效率均有作用。

表 10 电流强度大小对沉积速度和电流效率的影响

Table 10 The influence of current on deposition rate and current efficiency

序号	$\text{Sn}^{2+}/\text{g/L}$	添加剂 I/ (ml/L)	添加剂 II/ (ml/L)	不同电流强度 (A) 下沉积速度和电流效率									
				0.1		0.2		0.3		0.4		0.5	
				沉积速度/ ( $\mu\text{m}/\text{h}$ )	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
5	21	180	10	6.46	95.97	9.74	72.39	11.97	59.28	13.76	51.10	17.70	52.60

\*沉积速度  $V = \Delta m / s \cdot d \cdot t$ ,  $\Delta m$  通过电子天平称重计算。其中  $s$  为试片受镀面积,  $\text{cm}^2$ ;  $d$  为锡密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $t$  为时间,  $\text{h}$ 。

\*电流效率  $\eta = \Delta m / I \cdot C \cdot t$ ,  $\Delta m$  通过电子天平称重计算。其中  $I$  为电流强度,  $\text{A}$ ;  $C$  为电化当量, 克/安培小时;  $t$  为时间,  $\text{h}$ 。

### 3 结 论

(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( $0.18\sim0.25\text{ A}/\text{dm}^2$ ), 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 $0.3\sim0.35\text{ A}/\text{dm}^2$ 为宜。

(2) 为保证阴极电流密度提高后工艺的稳定性,  $\text{Sn}^{2+}$ 离子浓度从原来的 $12\text{ g/L}$ 提高到 $18\text{ g/L}$ , 添加剂 I 从原来的 $100\text{ ml/L}$ 提高到 $140\text{ ml/L}$ , 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.

- [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] Becker 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