

甲基磺酸亚锡溶液中不同稳定剂的作用 机制及电化学性质

王超男¹, 陆海彦^{1,2}, 黄卫民¹, 李祥忠², 林海波^{1,2}

(1. 吉林大学化学学院, 长春 130012; 2. 广东光华科技股份有限公司, 汕头 515061)

摘要 研究了对苯二酚、邻苯二酚、间苯二酚和抗坏血酸4种稳定剂对甲基磺酸亚锡电镀液稳定性、电极极化及镀层表面形貌的影响. 采用循环伏安法探究了镀液稳定性与稳定剂电化学性质的关系, 通过交流阻抗和计时电位考察了稳定剂对镀液阴极极化性能的影响, 分析了对苯二酚在电镀过程中的循环使用原理及对苯二酚的最佳使用浓度. 结果表明, 镀液的稳定性与稳定剂自身的还原能力及电化学活性之间存在重要联系, 4种稳定剂对镀液稳定作用的大小顺序为对苯二酚>邻苯二酚>抗坏血酸>间苯二酚, 稳定效果最好的对苯二酚可以将镀液的储存时间延长一倍; 苯二酚类稳定剂可以提高锡沉积的阴极极化程度, 使晶粒细化, 而抗坏血酸对锡沉积起到去极化作用; 对苯二酚在电镀锡过程中兼具抗氧化剂、光亮剂和整平剂的作用, 镀层的耐腐蚀性能测试结果表明, 对苯二酚的最佳浓度为1.0 g/L.

关键词 电镀锡; 甲基磺酸亚锡; 稳定剂; 镀液稳定性

中图分类号 O646 **文献标志码** A

电镀锡主要应用在微电子学、印制板电路(PCB)、汽车、珠宝装饰和电化学储能电池等领域^[1,2]. 电镀纯锡常用的2种电解液为碱性锡酸盐电解液和酸性硫酸亚锡电解液, 后者由于电流效率高、沉积速度快, 在工业上的应用非常广泛, 但其最突出的问题是镀液的稳定性差^[3,4]. 电镀锡液的不稳定性主要表现在 Sn^{2+} 向 Sn^{4+} 的氧化及 Sn^{4+} 水解后镀液浑浊. 为此, 研究者将硫酸亚锡替换为亚锡离子的络合物来作为酸性镀液的主盐, 如柠檬酸盐和甲基磺酸盐等^[5,6], 该方法虽然在一定程度上延缓了 Sn^{2+} 的氧化, 但 Sn^{2+} 的氧化仍然是电镀锡生产中的关键问题^[7]. 最大程度地减缓 Sn^{2+} 的氧化是酸性电镀锡工艺急需解决的问题, 也是降低电镀锡生产成本的关键.

稳定剂可以延缓二价锡的氧化速率和四价锡水解生成沉淀, 提高镀液的稳定性^[8-11]. 稳定剂根据作用机理的不同可以分为络合剂、抗氧化剂^[12]和还原剂3类. 工业上为了抑制 Sn^{2+} 氧化为 Sn^{4+} , 防止 Sn^{4+} 水解, 通常加入酚磺酸或甲酚磺酸, 也使用糊精或乙二胺四乙酸(EDTA)^[13,14]. 牛振江等^[15,16]研究了钒化合物对镀液的稳定作用及电沉积锡过程的影响. Low等^[17]利用铜旋转圆盘电极研究了对苯二酚在 SnSO_4 和甲基磺酸体系中对扩散控制的锡电沉积过程和抑制析氢的影响, 并通过在旋转圆盘电极上锡沉积的极限电流密度和在静态圆盘电极上的峰值电流密度的改变来定量考察镀液的稳定性随储存时间的改变. 目前关于稳定剂的研究主要集中在传统电镀锡镀液(即以硫酸亚锡为主盐的镀锡液)中的作用效果及对电镀锡过程的影响, 而对稳定剂在现代工业中广泛使用的甲基磺酸亚锡镀液中的作用研究较少, 且很少将稳定效果与稳定剂自身电化学性质相联系.

本文探讨了稳定剂对苯二酚、邻苯二酚、间苯二酚和抗坏血酸在甲基磺酸溶液中的应用, 以及锡沉积过程中发生的电化学变化和镀层形貌的变化; 采用电化学方法探究了镀液稳定性与稳定剂自身电化学性质的关系及对苯二酚的循环使用原理, 并确定了对苯二酚的最佳使用浓度.

收稿日期: 2018-01-22. 网络出版日期: 2018-07-30.

基金项目: 广东省引进创新创业团队计划项目(批准号: 2013C092)、国家自然科学基金(批准号: 21273097, 21573093)、吉林省重大科技攻关招标项目(批准号: 20130204003GX)和国家重点研究发展计划项目(批准号: 2016YFC1102802, 2017YFB0307501)资助.

联系人简介: 陆海彦, 男, 博士, 教授, 主要从事电化学研究. E-mail: luby@jlu.edu.cn

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基磺酸亚锡、甲基磺酸和光亮剂 A 购于广东光华科技股份有限公司; 氢氧化钠、盐酸和乙醇购于北京北化精细化学品公司; 对苯二酚、邻苯二酚、间苯二酚和抗坏血酸购于国药集团化学试剂有限公司; 实验所用试剂均为分析纯, 水为摩尔实验室超纯水器(元素型 1810d)自制的去离子水.

8511C 型恒电位仪(吉林省延吉市永恒电化学仪器厂); CHI660E 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司); pH S-3C 型精密 pH 计(杭州奥立龙仪器有限公司); SU8020 型扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司).

1.2 镀液组成及工艺条件

基础镀液的组成: 13.3 g/L 甲基磺酸亚锡+60 mL/L 甲基磺酸+26 g/L 氢氧化钠+2 g/L 光亮剂 A, pH 值为 2.2.

电镀锡工艺条件: 采用恒电流法, 电流密度为 2 mA/cm², 镀液温度为 25 °C, 电镀时间为 30 min.

1.3 电极的制备

阴极基底材料为铜片(纯度 99.9%, 厚度 0.15 mm), 铜片的预处理方法如下: 将铜片剪成 2 cm×3 cm, 依次在 5 g/L NaOH 溶液、蒸馏水及乙醇中超声清洗 3 min, 晾干后打孔并用铜导线制成铜阴极, 最后在电极上涂覆绝缘胶使铜电极的裸露面积为 4 cm², 电镀前将铜电极浸泡在 10%(质量分数)的 HCl 溶液中活化 10 s, 并用去离子水清洗. 阳极采用板状钉钛锡氧化物电极.

1.4 镀液稳定性测试

镀液的稳定性通过自然氧化实验、加热加速氧化实验和过氧化氢加速氧化实验来评定. 自然氧化实验是观察镀液在常温下暴露于空气中时镀液的浑浊情况随放置时间的变化, 镀液达到开始浑浊的时间越长, 镀液稳定性越好; 加热加速氧化实验是将镀液置于 60 °C 恒温水浴中, 加速镀液中 Sn²⁺ 的氧化, 镀液达到开始浑浊的时间越长, 镀液稳定性越好; 过氧化氢加速氧化实验是向镀锡液中滴加 30%(质量分数)的过氧化氢溶液, 记录镀液达到开始浑浊时消耗的过氧化氢溶液体积, 消耗量越大, 表明镀液的稳定性越好.

1.5 电化学及物理表征

计时电位测试和阻抗测试均在分别含有对苯二酚、邻苯二酚、间苯二酚和抗坏血酸的电镀锡镀液中进行, 采用三电极体系进行测试, 工作电极为铜电极(面积为 1 cm×1 cm), 辅助电极为网状钉钛锡氧化物电极(面积为 2 cm×2 cm), 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 铜电极在测试前需将电极浸泡在 10%的盐酸溶液中活化 10 s, 然后用去离子水清洗. 循环伏安曲线测试在 NaOH 和 CH₃SO₃H 溶液及添加稳定剂的镀液中进行, 工作电极为 Pt 电极(面积为 1 cm×1 cm), 扫描速率为 50 mV/s. Tafel 曲线在 3.5%(质量分数)NaCl 水溶液中进行测试, 电势窗口为-0.5~0.2 V. 镀层的表面形态用扫描电子显微镜(SEM)观察.

2 结果与讨论

2.1 镀液稳定性

稳定剂的种类是影响镀液稳定性的关键因素, 不同的稳定剂由于自身结构及化学性质的不同而在镀液的存储或施镀过程中表现出不同的稳定效果. 基于此, 研究了不同稳定剂对镀液稳定性的影响. 图 1(A)为基础镀液及分别引入 1 g/L 的对苯二酚、邻苯二酚、间苯二酚和抗坏血酸后镀液变浑浊的时间. 图 1(B)为 100 mL 基础镀液及添加稳定剂后的镀液所能抵抗的过氧化氢(30%)的体积. 从图中可以看出, 采用 4 种稳定剂后, 延长了镀液变浑浊的时间, 提高了镀液抗氧气氧化、抗加热条件下氧气氧化和抗过氧化氢氧化化的能力, 证明 4 种稳定剂均可以延长镀液使用寿命, 加入相同量稳定剂镀液稳定性的顺序为对苯二酚>邻苯二酚>抗坏血酸>间苯二酚. 图 1(C)示出了镀液在空气中放置时外观随储存时间的变化. 可以看出, 随着放置时间的延长, 镀液逐渐变浑浊, 变黄, 最终在瓶底形成锡泥沉淀.

这种现象是由于镀液中 Sn^{2+} 发生的一系列化学反应引起的, 首先 Sn^{2+} 氧化生成 Sn^{4+} , 然后 Sn^{4+} 水解生成 α -锡酸, α -锡酸不溶于水, 溶于酸碱, 长期放置后会生成 β -锡酸, β -锡酸是 α -锡酸的五聚体, β -锡酸的胶核会继续和镀液中的 Sn^{2+} 复合形成黄色胶体, 最终聚沉形成黄色的锡泥^[4,18], 化学反应方程式如下:

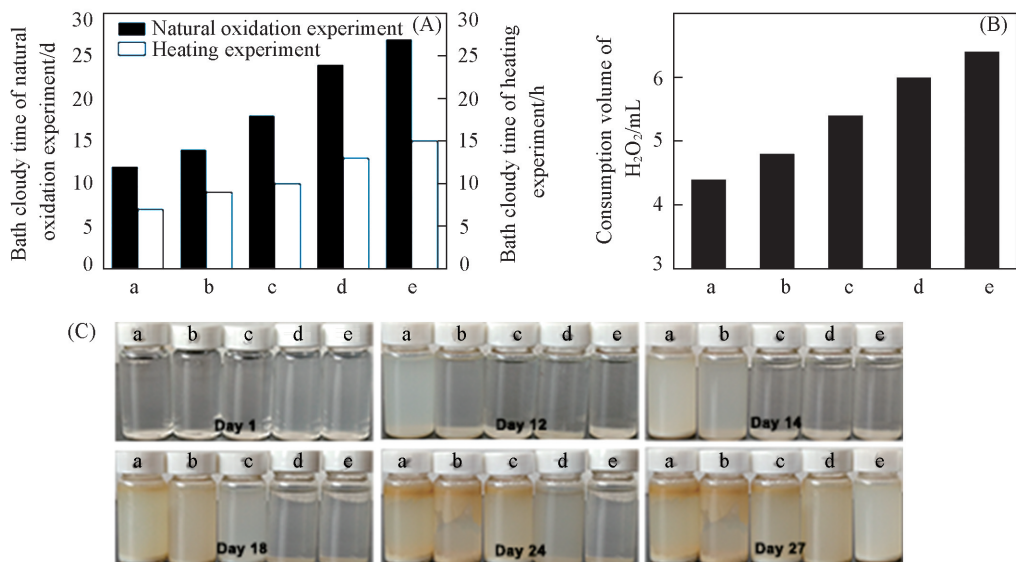
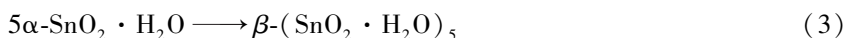
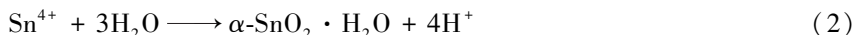
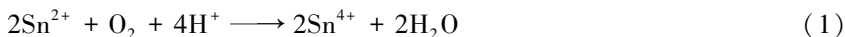


Fig.1 Bath cloudy time(A), consumption volume of H_2O_2 by 100 mL bath(B) and the change of bath appearance with storage time(C)

a. Basic solution; b. basic solution+resorcinol; c. basic solution+ascorbic acid; d. basic solution+catechol; e. basic solution+hydroquinone.

2.2 稳定剂的电化学性质

在稳定剂的选择上, 理论氧耗质量比(消耗单位质量的氧气所需稳定剂的质量, 即稳定剂的质量与消耗氧气的质量比)常常被视为重要的参数. 本文所选的苯二酚类稳定剂的理论氧耗质量比为 6.9, 抗坏血酸为 11, 其数值越小, 意味着消耗相同量的氧气所需要的稳定剂的质量越少, 但是稳定剂在电镀锡体系下的电化学特性常常被忽略. 本文以铂片(面积 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$)为工作电极, 向 NaOH 和 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 溶液($\text{pH}=2.2$)中分别引入 1.0 g/L 的对苯二酚、邻苯二酚、间苯二酚和抗坏血酸进行循环伏安曲线测试, 扫描速率为 50 mV/s , 研究了稳定剂的作用效果与自身电化学特性的关系, 结果如图 2 所示. 从图中可以看出, 4 种稳定剂均有明显的氧化峰, 并且峰电位均比析氧电位负, 这表明 4 种稳定剂均可以和氧气反应. 氧化峰电位和峰电流可以反映稳定剂与氧气反应的难易程度. 对苯二酚、邻苯二酚、间苯二酚和抗坏血酸的氧化峰电位分别为 0.461 , 0.585 , 0.832 和 0.346 V , 氧化峰电流由大到小顺序为对苯二酚>邻苯二酚>间苯二酚>抗坏血酸. 通常, 氧化峰电位越负、峰电流越大的稳定剂还原能力越强, 电化学活性越好, 越容易与氧气反应, 稳定效果越好, 即由于稳定剂与氧气反应, 免除二价锡离子的氧化. 抗坏血酸的还原能力最强, 但由于耗氧质量比太大, 使响应电流很小, 因此稳

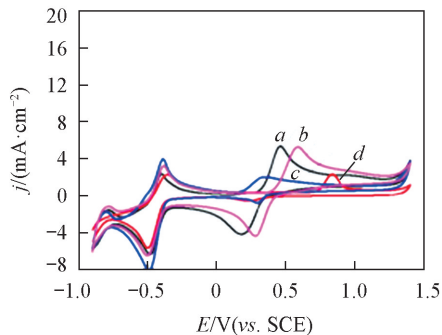


Fig.2 Cyclic voltammograms of stabilizer in NaOH and $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$

a. Hydroquinone; b. catechol; c. ascorbic acid; d. resorcinol.

定效果不如对苯二酚和邻苯二酚. 由于稳定剂的稳定效果不仅与氧耗质量比有关, 也与稳定剂自身的还原能力和电化学活性有关, 因此, 综合来看, 4 种稳定剂中对苯二酚的稳定作用效果最好.

2.3 镀液的电化学测试

有机添加剂在电镀过程中通常以吸附形式存在于电极表面^[19,20], 当稳定剂被加入镀液中时, 稳定剂吸附在铜电极上形成吸附层, Sn^{2+} 须穿透该吸附层才能在阴极沉积, 从而使锡的沉积变得困难, 锡的沉积电位负移, 阴极极化度增加. 为了考察 4 种稳定剂对阴极极化性能的影响, 对引入不同稳定剂前后的镀液分别进行了计时电位和阻抗测试, 结果如图 3 所示.

图 3(A) 为电流密度为 2 mA/cm^2 时电位随时间的变化曲线, 可以看到刚开始时电位迅速下降, 之后趋于平稳, 这是由于双电层充电的作用. 添加抗坏血酸、对苯二酚、间苯二酚和邻苯二酚后电沉积锡的电位由 -0.46 V 移动到 -0.45 , -0.48 , -0.49 , -0.50 V . 图 3(B) 为基础镀液及引入稳定剂的镀液在 -0.46 V (*vs.* SCE) 时的尼奎斯特图. 添加酚类稳定剂后, 高频区的半圆直径变大, 电荷转移电阻增大, 阴极极化度增加, 阴极极化度的大小顺序为邻苯二酚>间苯二酚>对苯二酚, 而加入抗坏血酸后高频区的半圆直径变小, 表明电荷转移电阻减小, 锡沉积速率加快, 极化度减小, 这与计时电位的测试结果一致.

稳定剂对镀液阴极极化性能的影响可能与其在电极上的吸附情况有关. 在水溶液中有有机物一般会在电极上产生特性吸附, 尤其是极性有机分子, 而吸附的基团往往是亲水基团, 例如羟基和羧基等. 从上述的测试中可以看出抗坏血酸对锡的沉积起到了去极化作用, 这可能是由于抗坏血酸分子中极性基团多, 与电极有多个吸附位点, 且抗坏血酸的亲水性较强, 溶液更容易扩散到电极表面, 从而加速电极反应. 对于苯二酚类稳定剂, 其主要的差别是羟基的相对位置不同, 对苯二酚的 2 个羟基在对位, 容易造成直链式吸附, 间苯二酚的 2 个羟基比较近, 有可能都吸附在电极上, 呈桥式吸附, 而邻苯二酚的 2 个羟基距离更近, 更容易发生桥式吸附. 这种链式吸附和桥式吸附在几何位置上和电极表面覆盖度上都会有差别, 从而对锡的电沉积速度产生不同的影响.

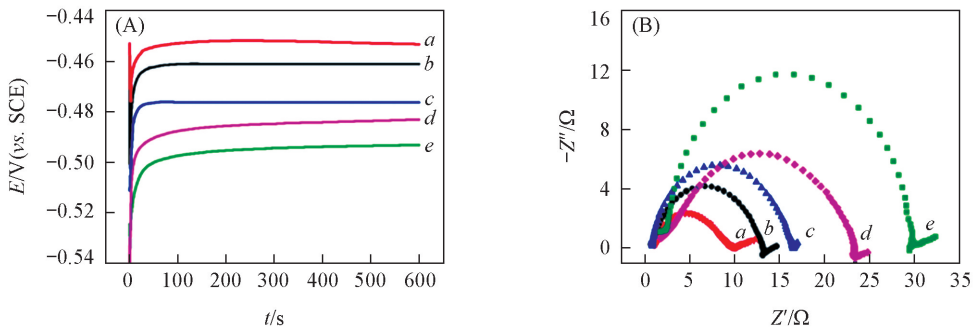


Fig.3 Chronopotentiometric curves at current density of 2 mA/cm^2 (A) and Nyquist plots at -0.46 V (*vs.* SCE) (B) of plating baths with and without stabilizers

a. Basic solution+ascorbic acid; b. basic solution; c. basic solution+hydroquinone; d. basic solution+resorcinol; e. basic solution+catechol.

2.4 镀层表面形貌

图 4 为基础镀液及添加 1 g/L 对苯二酚、邻苯二酚、间苯二酚和抗坏血酸后电镀锡所得镀层的 SEM 照片. 可以看出, 稳定剂的添加对镀层的形貌产生了一定的影响. 基础镀液所得镀层主要由多边形组成, 晶粒之间紧密连接在一起, 且晶粒尺寸在 $2\sim 4 \mu\text{m}$ 之间. 当添加 1 g/L 间苯二酚时, 镀层表面形貌呈花苞状, 晶粒明显变小, 晶粒尺寸小于 $2 \mu\text{m}$, 根据电沉积动力学方程 $W = K \exp(-b/\eta^2)$ (其中, W 为晶核形成几率, η 为阴极过电位, K 和 b 为常数), 阴极过电位越大, 晶核的形成几率越大, 有利于晶粒的细化, 表明间苯二酚在阴极表面的吸附使锡离子的还原受到抑制, 阴极过电位增加. 当添加 1 g/L 邻苯二酚后, 晶粒进一步减小, 镀层更加平整. 当添加 1 g/L 对苯二酚时, 镀层均匀致密, 晶界开始变得模糊, 晶粒尺寸在 $2 \mu\text{m}$ 左右, 相对于基础镀液有所减小, 但大于间苯二酚, 这是由于对苯二酚对阴极的极化作用比间苯二酚小所致. 当添加 1 g/L 抗坏血酸时, 晶粒尺寸略有增大, 晶粒之间出现明

显的缝隙, 镀层连接不致密, 镀层质量变差. 其主要原因是抗坏血酸的引入减小了阴极极化, 加快了二价锡的还原速度, 晶体的生长速度加快, 晶粒较大.

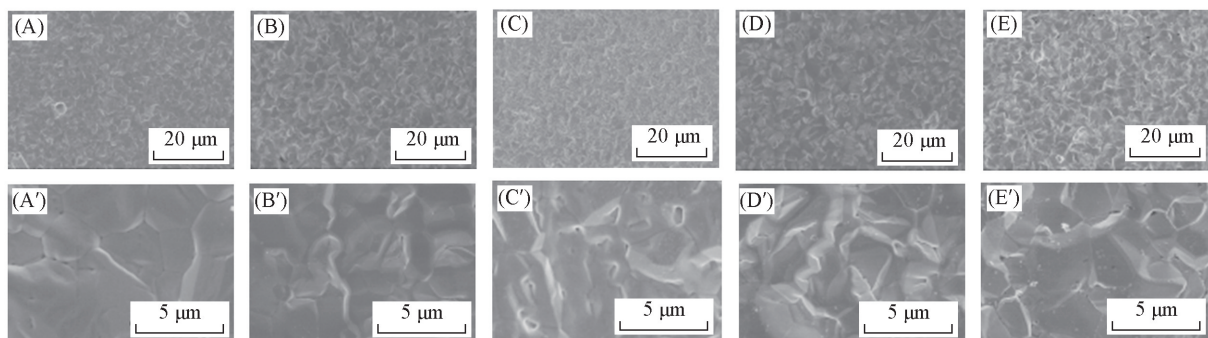
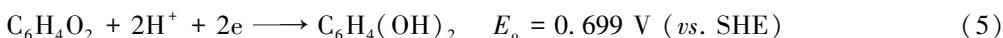


Fig.4 SEM images of tin coating deposited from solutions with and without stabilizers

(A, A') Basic solution; (B, B') basic solution+hydroquinone; (C, C') basic solution+catechol;
(D, D') basic solution+resorcinol; (E, E') basic solution+ascorbic acid.

2.5 对苯二酚的循环使用原理

由图 5(A) 可见, 对苯二酚有一对对称的氧化还原峰, 表明对苯二酚在甲基磺酸体系中的反应是可逆的, 即对苯二酚被氧化为对苯醌后在阴极重新还原生成对苯二酚. 向不含锡盐的镀液中引入 1.0 g/L 对苯二酚后进行了 10 周循环伏安扫描, 由图 5(A) 可以看出, 对苯二酚具有良好的循环稳定性. 因此选择对苯二酚作为稳定剂做进一步的研究. 图 5(B) 为过氧化氢的消耗体积随对苯二酚浓度的变化曲线. 从图中可以看出, 随着对苯二酚浓度的增加, 过氧化氢的消耗量几乎呈线性增加, 表明镀液储存时, 对苯二酚被氧化完全后 Sn^{2+} 才开始氧化. 根据标准电极电位可知, 空气中的氧或水中的氧能使对苯二酚氧化为对苯醌, Sn^{2+} 氧化为 Sn^{4+} . 对苯二酚和对苯醌的平衡电位在电对 $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 和 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的标准电位之间, 对苯二酚作为这个电对的还原态, 可以与氧气反应生成对苯醌, 作为抗氧剂, 或者其作为氧的还原剂, 可使 Sn^{2+} 免于被氧化为 Sn^{4+} .



电镀时, 对苯二酚的氧化产物对苯醌作为电对的氧化态具有较高的平衡电位, 在阴极上优先得到电子, 对苯醌又还原为对苯二酚. 这就是对苯二酚循环使用的原理. 镀液在储存过程中由于氧的氧化, 对苯二酚越来越少, 对苯醌越来越多, 没有对苯二酚抗氧剂, 二价锡离子仍然会被氧化成四价锡离子,

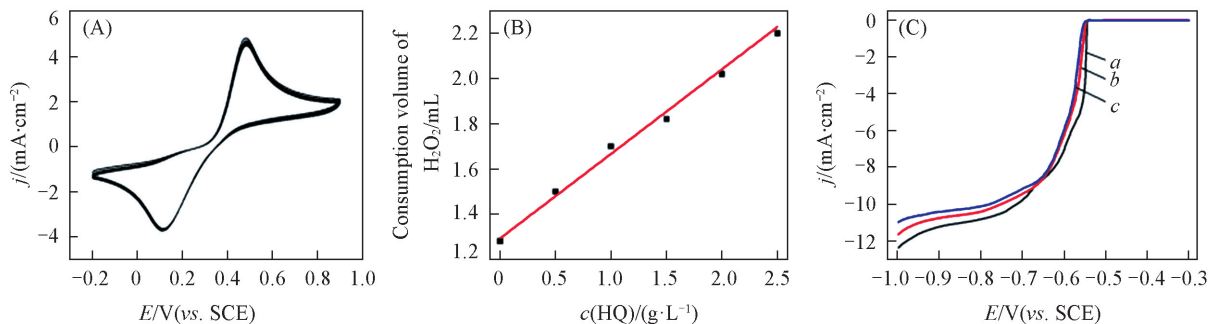


Fig.5 Cyclic voltammograms of hydroquinone in NaOH and $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ solution for 10 cycles (A), dependence of consumption volume of H_2O_2 on hydroquinone concentration (B) and cathodic polarization curves (scan rate: 1 mV/s) on the Cu substrate in the plating bath with different hydroquinone concentrations (C)

$c(\text{HQ})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$: a. 0; b. 0.5; c. 1.0.

如果这时有电镀进行, 对苯醌将被还原为对苯二酚, 有抗氧化剂对苯二酚存在, 生成四价锡离子的反应就被停止. 此外, 图 5(C) 为基础镀液及添加不同浓度对苯二酚后的阴极极化曲线. 从图中可以看出, 随着对苯二酚浓度的增加, 锡的沉积电位发生负移, 这是由于对苯二酚吸附在阴极上, 提高阴极的极化度, 细化晶粒, 起到光亮剂的作用. 同时, 由于尖端优先吸附原理, 对苯二酚的吸附又使镀层厚度均匀, 对苯二酚还能起到整平剂的作用.

为了探究电镀锡镀液中对苯二酚的最佳浓度, 通过 Tafel 曲线测试考察了不同浓度的对苯二酚对镀层耐腐蚀性能的影响, 结果如图 6 所示. 图 6(B) 为镀层腐蚀电位 (E_{corr}) 和腐蚀电流 (I_{corr}) 随对苯二酚浓度的变化关系图. 可以发现, 随着对苯二酚浓度的增加, 腐蚀电位逐渐正移, 腐蚀电流减小, 镀层的耐蚀性增强; 而当对苯二酚的浓度大于 1.0 g/L 时, 腐蚀电位开始负移, 腐蚀电流增大, 镀层的耐蚀性下降, 因此对苯二酚的最佳含量为 1.0 g/L.

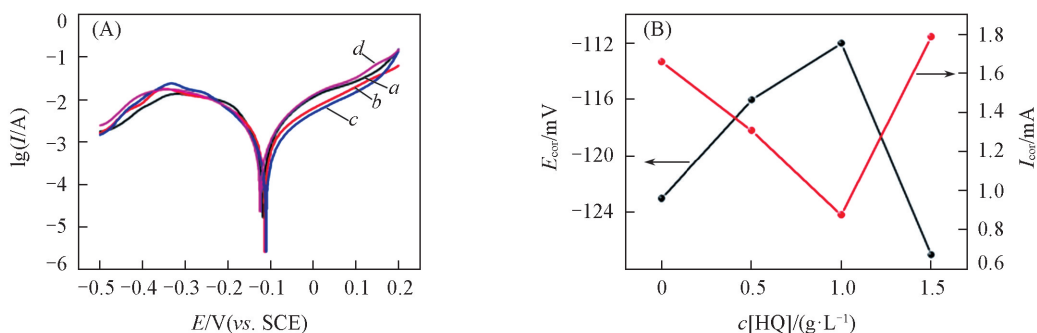


Fig.6 Polarization curves of tin coatings deposited from the baths with different concentrations of hydroquinone in 3.5% NaCl solution(A) and dependence of E_{corr} and I_{corr} of tin coatings on hydroquinone concentration(B)

$c(\text{HQ})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$: a. 0; b. 0.5; c. 1.0; d. 1.5.

3 结 论

研究了对苯二酚、邻苯二酚、间苯二酚和抗坏血酸 4 种稳定剂对甲基磺酸亚锡电镀液稳定性、电极极化及镀层表面形貌的影响. 对苯二酚、邻苯二酚、抗坏血酸和间苯二酚稳定镀液的效果依次降低. 循环伏安曲线测试表明镀液的稳定性与稳定剂的耗氧质量比、自身还原能力及电化学活性密切相关. 苯二酚类稳定剂可以提高镀液的阴极极化作用, 细化晶粒, 提高镀层的均匀性, 而抗坏血酸对锡沉积有去极化作用, 晶粒尺寸略有增大, 镀层孔隙增多. 对苯二酚由于自身的电化学可逆性, 在电镀过程中可以循环使用, 兼具抗氧化剂、光亮剂和整平剂的作用. 通过添加不同浓度对苯二酚后所得镀层的耐蚀性测试得出对苯二酚的最佳浓度为 1.0 g/L.

参 考 文 献

- [1] Zhang J. J., Xia Y. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2006**, 27(10), 1923—1926(张敬君, 夏永姚. 高等学校化学学报, **2006**, 27(10), 1923—1926)
- [2] Walsh F. C., Low C. T. J., *Surf. Coat. Technol.*, **2016**, 288, 79—94
- [3] Lee J. Y., Kim J. W., Chang B. Y., Kim H. T., Park S. M., *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, 151, C333—C341
- [4] Michael C., *Plat. Surf. Finish.*, **2004**, 91(8), 35—39
- [5] Sharma A., Bhattacharya S., Das S., Fecht H. J., Das K., *J. Alloys Compd.*, **2013**, 574, 609—616
- [6] Vaid J., Rama Char T. L., *J. Electrochem. Soc.*, **1957**, 104(5), 282—287
- [7] Zavarine I. S., Khaselev O., Zhang Y., *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, 150(4), C202—C207
- [8] Martyak N. M., Seefeldt R., *Electrochim. Acta*, **2004**, 49, 4303—4311
- [9] Tsuchida E., Oyaizu K., Dewi E. L., *Inorg. Chem.*, **1999**, 38(16), 3704—3708
- [10] Tzeng G. S., *Plat. Surf. Finish.*, **1995**, 82(11), 67—71
- [11] Thomson D., Luke D., Mosher C., *Reducing Tin Sludge in Acid Tin Plating*, US 5378347, 1995-01-03

- [12] Chen C., Wang P., Zou L. W., Yang L. Fan Y. M., Hu W. Z., Ge G. B., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2017**, 33(2), 194—199
- [13] Zhang Y. C., Hu R. N., Xiang R., *Electroplating Manual*, National Defense Press, Beijing, **2007**, 287(张允诚, 胡如南, 向荣. 电镀手册, 北京: 国防出版社, **2007**, 287)
- [14] Zeng H. L., Wu W. D., Chen J. W., Lv P. R., Qin Y. W., *Electroplating Process Manual*, Machinery Industry Press, Beijing, **2005**, 153(曾华梁, 吴伟达, 陈钧武, 吕佩仁, 秦月文. 电镀工艺手册, 北京: 机械工业出版社, **2005**, 153)
- [15] Niu Z. J., Lin F. F., Yang F. Z., Yao S. B., Zhou S. M., *Plating & Finishing*, **2001**, 23(3), 1—4(牛振江, 林飞峰, 杨防祖, 姚士冰, 周绍民. 电镀与精饰, **2001**, 23(3), 1—4)
- [16] Niu Z. J., Lin F. F., Yang F. Z., Yao S. B., Zhou S. M., *Electrochemistry*, **2001**, 7(1), 90—96(牛振江, 林飞峰, 杨防祖, 姚士冰, 周绍民. 电化学, **2001**, 7(1), 90—96)
- [17] Low C. T. J., Walsh F. C., *Electrochim. Acta*, **2008**, 53, 528—5286
- [18] Wei G. L., Kang J. R., *J. Power Sources*, **1994**, 52(1), 81—85
- [19] Sharma A., Das K., Fecht H. J., Das S., *Appl. Surf. Sci.*, **2014**, 314, 516—522
- [20] Barry F. J., Cunnane V. J., *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, 537, 151—163

Mechanisms and Electrochemical Properties of Different Stabilizers in Stannous Methanesulfonate Solution[†]

WANG Chaonan¹, LU Haiyan^{1,2*}, HUANG Weimin¹, LI Xiangzhong², LIN Haibo^{1,2}

(1. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;

2. Guangdong Guanghua Sci-Tech Co., Ltd., Shantou 515061, China)

Abstract The effects of hydroquinone, catechol, resorcinol and ascorbic acid on the stability of stannous methanesulfonate plating bath, electrochemical properties and the surface morphology of the tin coating were investigated. And the relationship between the stability of the plating solution and the reducibility and electrochemical activity of the stabilizer was explored by cyclic voltammograms. The influence of stabilizer on the cathodic polarization performance of the bath was investigated by alternating current (AC) impedance and chronopotentiometry. The principle of cyclic application of hydroquinone in electroplating process and the optimal concentration of hydroquinone were studied. The results show that there is an important relationship between the stability of the plating solution and the reduction ability and electrochemical activity of the stabilizer. The stability of the four stabilizers on the bath is in the order of magnitude: hydroquinone > catechol > ascorbic acid > resorcinol, and hydroquinone, the best stabilizer, can double the storage time of the plating solution. Phenolic stabilizers can increase the degree of cathodic polarization of tin deposition and refine the grains, while ascorbic acid has a depolarization effect on the deposition of tin. Hydroquinone plays a role of antioxidant, brightener and leveler in the tin electroplating process. The corrosion resistance of the coating shows that the optimum concentration of hydroquinone is 1.0 g/L.

Keywords Electroplating tin; Stannous methylsulfonate; Stabilizer; Bath stability

(Ed.: S, Z, M)

[†] Supported by the Guangdong Innovative and Entrepreneurial Research Team Program, China (No.2013C092), the National Natural Science Foundation of China (Nos.21273097, 21573093), the Science Foundation of Jilin Province, China (No.20130204003GX) and the National Key Research and Development Program, China (Nos.2016YFC1102802, 2017YFB0307501).