



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111876805 B

(45) 授权公告日 2023. 12. 01

(21) 申请号 202010757612.0

(22) 申请日 2014.04.29

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111876805 A

(43) 申请公布日 2020.11.03

(30) 优先权数据  
13/935,768 2013.07.05 US

(62) 分案原申请数据  
201480037944.4 2014.04.29

(73) 专利权人 波音公司  
地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 T·A·伍德罗 J·A·尼耳森

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

专利代理师 董志勇

(51) Int.Cl.  
C25D 3/60 (2006.01)  
C25D 17/00 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 4749626 A, 1988.06.07  
JP 2009052130 A, 2009.03.12  
US 2003150743 A1, 2003.08.14  
CN 1662679 A, 2005.08.31  
CN 1649676 A, 2005.08.03

审查员 李丽

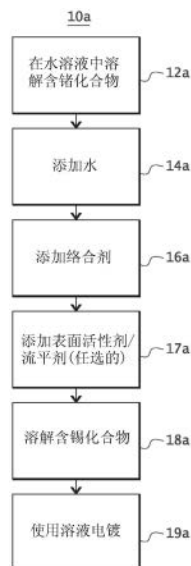
权利要求书3页 说明书6页 附图7页

(54) 发明名称

通过将锡与锆掺杂减轻锡和镀锡表面上的锡须生长的方法和装置

(57) 摘要

本发明的名称是通过将锡与锆掺杂减轻锡和镀锡表面上的锡须生长的方法和装置。本公开内容一般地涉及锡电镀的领域。更具体地,本公开内容涉及通过将锡与锆掺杂减轻镀锡膜和镀锡表面上的锡须形成的方法。



1. 减轻基材表面上的锡须生长的方法,其包括以下步骤:  
制备包括一定量的含锆化合物和水溶性含锡化合物和络合剂的溶液;  
将阳极电极浸入所述溶液,  
将阴极基材浸入所述溶液,所述阴极基材包括阴极基材表面;  
将所述阳极电极和所述阴极基材连接至能够提供电流的电源;  
开启所述电源以提供所述电流至所述阳极电极、所述阴极基材和所述溶液;和  
将一定量的锆和锡共沉积至所述阴极基材表面上;  
其中所述锆和锡以按重量计1%至2%的锆和按重量计98%至99%的锡的浓度共沉积至所述基材表面上;  
其中所述络合剂为d,1-酒石酸;并且  
其中所述锆和锡共沉积至所述基材表面上至1至10微米的厚度,包括大约117nm的镀层平均表面粗糙度Ra和大约2.33微米的镀层平均晶粒大小。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含锆化合物包括水溶性锆盐。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含锆化合物溶解在碱性溶液中。
4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述含锆化合物是溶解在氢氧化钠溶液中的二氧化锆。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含锡化合物作为水溶性锡盐添加至所述溶液。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含锡化合物是硫酸亚锡(II)。
7. 减轻基材表面上的锡须生长的方法,其包括以下步骤:  
在含氢氧化钠的溶液中溶解一定量的二氧化锆以产生含锆溶液;  
添加一定量的水至所述含锆溶液;  
添加一定量的d,1-酒石酸至所述含锆溶液;  
在所述含锆溶液中溶解一定量的硫酸亚锡(II)以产生含锡和锆的溶液;  
将含锡阳极电极浸入所述含锡和锆的溶液;  
将阴极基材浸入所述含锡和锆的溶液,所述阴极基材包括阴极基材表面;  
将电源连接至所述阳极电极和所述阴极基材;  
开启所述电源以提供电流至所述阳极电极和所述阴极基材;和  
将锆和锡以按重量计1%至2%的锆和按重量计98%至99%的锡的浓度共沉积至所述阴极基材表面上;  
其中所述锆和锡共沉积至所述基材表面上至1至10微米的厚度,包括大约117nm的镀层平均表面粗糙度Ra和大约2.33微米的镀层平均晶粒大小。
8. 根据权利要求7所述的方法,进一步包括以下步骤:添加一定量的表面活性剂/流平剂至所述含锆溶液。
9. 制造电镀浴的方法,其包括以下步骤:  
溶解一定量的含锆化合物以制造含锆溶液;  
添加一定量的水至所述含锆溶液;  
添加一定量的络合剂至所述含锆溶液;和  
将一定量的水溶性含锡化合物溶解入所述含锆溶液,  
其中所述络合剂为d,1-酒石酸,

其中所述含锆化合物的量和所述水溶性含锡化合物的量足以形成均匀且共沉积的电镀涂层,其包括1至2重量百分比的锆和98至99重量百分比的锡,

其中所述电镀涂层共沉积至所述基材表面上至1至10微米的镀层厚度,和

其中所述电镀涂层包括大约117nm的镀层平均表面粗糙度Ra和大约2.33微米的镀层平均晶粒大小。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述含锆化合物选自碱性溶液中可溶的含锆化合物、水溶性锆盐和其组合。

11. 根据权利要求9所述的方法,其中所述含锆化合物是溶解在氢氧化钠溶液中的二氧化锆。

12. 根据权利要求9所述的方法,进一步包括以下步骤:添加一定量的表面活性剂/流平剂至所述含锆溶液。

13. 根据权利要求9所述的方法,其中所述含锡化合物包括硫酸亚锡(II)。

14. 根据权利要求9所述的方法制造的电镀浴。

15. 电镀浴,其包括:

水溶液中的一定量的含锆化合物;

一定量的水;

一定量的络合剂;和

一定量的水溶性含锡化合物,

其中所述络合剂为d,1-酒石酸,

其中所述含锆化合物的量和所述水溶性含锡化合物的量足以形成均匀且共沉积的电镀涂层,其包括1至2重量百分比的锆和98至99重量百分比的锡,

其中所述电镀涂层共沉积至所述基材表面上至1至10微米的镀层厚度,和

其中所述电镀涂层包括大约117nm的镀层平均表面粗糙度Ra和大约2.33微米的镀层平均晶粒大小。

16. 根据权利要求15所述的电镀浴,其中所述含锆化合物是溶解在碱性溶液中的二氧化锆。

17. 根据权利要求15所述的电镀浴,其中所述含锡化合物是硫酸亚锡(II)。

18. 根据权利要求15-17中任一项所述的电镀浴,进一步包括一定量的表面活性剂/流平剂。

19. 根据权利要求15所述的电镀浴,其中所述含锆化合物的量为0.1479g的二氧化锆。

20. 根据权利要求17所述的电镀浴,其中所述含锡化合物的量为0.340g的硫酸亚锡(II)。

21. 根据权利要求15所述的电镀浴,其中所述络合剂的量为0.3919g的d,1-酒石酸。

22. 根据权利要求15所述的电镀浴,其中所述水溶液包括氢氧化钠溶液。

23. 根据权利要求15所述的电镀浴,其中所述电镀浴的温度为18°C。

24. 根据权利要求15所述的电镀浴,其中所述电镀浴的pH为2.28。

25. 根据权利要求18所述的电镀浴,其中所述表面活性剂包括20ml的去离子水中0.0618g的表面活性剂。

26. 减轻基材表面上的锡须生长的电镀涂层,其包括:

共沉积的1至2重量百分比的量的锆和共沉积的98至99重量百分比的量的锡，其中进行所述共沉积的溶液进一步包括d,1-酒石酸，其中所述锆和锡共沉积至所述基材表面上至1至10微米的厚度，和其中所述电镀涂层包括大约117nm的镀层平均表面粗糙度Ra和大约2.33微米的镀层平均晶粒大小。

27. 根据权利要求26所述的涂层，其中所述涂层在暴露至至少50°C的温度和至少50%的相对湿度下6个月时无晶须生长。

28. 根据权利要求26所述的涂层，其中所述涂层在暴露至至少50°C的温度和至少50%的相对湿度下12个月时无晶须生长。

29. 包括权利要求26-28中任一项所述的涂层的电子元件。

30. 包括权利要求26-28中任一项所述的涂层的物品。

31. 包括权利要求30所述的物品的航空器。

32. 减轻镀锡基材表面上的锡须生长的方法，其包括以下步骤：

制备由以下量的原料构成的含锡和锆的溶液：

由氢氧化钠水溶液中0.1479g的 $\text{GeO}_2$ 构成的水溶的含锆化合物，

由0.340g的硫酸亚锡(II)构成的水溶性含锡化合物，

水，和

由0.3919g的d,1-酒石酸构成的络合剂；

将阳极电极浸入所述含锡和锆的溶液；

将阴极基材浸入所述含锡和锆的溶液，所述阴极基材包括阴极基材表面；

将所述阳极电极和所述阴极基材连接至能够提供电流的电源；

开启所述电源以提供所述电流至所述阳极电极、所述阴极基材和所述含锡和锆的溶液；和

使用0.995伏特的电压，7毫安/ $\text{cm}^2$ 的电流密度，和18°C的温度下的所述含锡和锆的溶液将一定量的锆和一定量的锡共沉积至所述阴极基材表面上进行8分钟，以形成具有1至10微米的厚度的掺杂有锆的电镀锡膜；

其中在所述阴极基材表面上的所述掺杂有锆的电镀锡膜中共沉积的锆的量为0.5至5重量百分比的锆；和

其中在所述阴极基材表面上的所述掺杂有锆的电镀锡膜上锡须生长被减轻。

33. 根据权利要求32所述的方法，其中制备所述含锡和锆的溶液包括向氢氧化钠水溶液中的水溶的含锆化合物添加由硫酸亚锡(II)构成的水溶性含锡化合物以形成所述含锡和锆的溶液。

34. 根据权利要求32所述的方法，进一步包括步骤：向所述含锡和锆的溶液添加一定量的表面活性剂/流平剂。

## 通过将锡与锗掺杂减轻锡和镀锡表面上的锡须生长的方法和装置

[0001] 本申请是分案申请,原申请的申请日为2014年4月29日、申请号为2014800379444、发明名称为“通过将锡与锗掺杂减轻锡和镀锡表面上的锡须生长的方法和装置”。

### 技术领域

[0002] 本公开内容一般地涉及锡电镀的领域。更具体地,本公开内容涉及通过将锡与锗掺杂减轻镀锡膜和镀锡表面上的锡须形成的方法。

### 背景技术

[0003] 世界范围内至无铅电子产品产品的转变迫使电子元件的绝大多数供应商将他们的生产线从含锡/铅修饰剂(finishes)转换至无铅修饰剂。结果,大多数电子产品产品供应商已经变更至纯的电镀锡修饰剂。然而,电镀纯锡修饰剂存在形成锡须的倾向,所述锡须从表面延伸一段距离。这样的锡须已经发现在多种多样的镀锡元件上形成,并且在大范围的环境条件下形成。由于这些锡须由几乎纯的锡组成,并且因此是导电的,它们可引起问题,比如,例如,电子元件的短路。因此,来自镀锡表面的锡须的生长继续引起使用镀锡的元件的电子系统的可靠性问题和其它问题。可归因于镀锡表面上的锡须形成的电子产品产品的非期望的效应已经引起显著的顾客不满,其导致对电子产品制造商的显著的财务影响。至今,确保锡须不在电子系统内生长的唯一方法是从这样的系统消除纯的锡。然而,在电子工业中对使用锡和镀锡元件的增加的依赖使得此锡消除策略难以实行。

[0004] 一个锡须减轻策略是将全部镀锡元件引线(leads)浸入熔融的锡/铅,从引线的尖端直至元件主体。然而,此方法可非期望地影响元件,并且在制造过程中实施是昂贵的。

### 发明内容

[0005] 根据一个变型,本公开内容涉及减轻基材表面上的锡须生长的方法。溶解含锗化合物以制造含锗溶液。水和络合剂然后添加至含锗溶液。水溶性含锡化合物然后添加至含锗溶液。可在含锡化合物添加至含锗溶液之前或之后添加任意的表面活性剂/流平剂。将电极浸入溶液,而且电极连接至能够提供电流的电源。开启电源以提供电流至溶液,其导致一定量的锗和锡共沉积至阴极基材表面上。根据一个变型,阴极基材表面包括比如铜——一种常用于电子元件例如引线的材料。优选地,锗和锡共沉积至基材表面上,至大约1至大约10微米的厚度,量为按重量计大约0.5至大约5重量百分比的锗和按重量计99.5至大约95%的锡。

[0006] 根据进一步的变型,含锗化合物选自二氧化锗、或可溶于水溶液的其它含锗化合物,所述水溶液优选是碱性溶液。优选地,二氧化锗溶解在氢氧化钠溶液中。根据仍进一步的变型,含锗化合物作为盐直接提供至溶液,比如氟硼酸锗、或其它水溶性锗盐、和其组合。可以理解的是,含锡化合物作为水溶性盐添加至溶液,优选是硫酸亚锡(II)。

[0007] 本公开内容进一步涉及减轻基材表面上的锡须生长的方法,其包括以下步骤:在

碱性溶液中溶解一定量的含锆化合物(优选是在氢氧化钠溶液中溶解二氧化锆)、添加一定量的水——优选是去离子水——至溶液中的含锆化合物、添加络合剂(优选是d,1-酒石酸)、任选地添加表面活性剂/流平剂、和将一定量的含锡化合物(优选是硫酸亚锡(II))溶解入含锆溶液。将含锡阳极电极浸入含锆和含锡溶液,并且将阴极基材表面浸入含锆和含锡溶液。电源被提供至阳极电极和包括阴极基材表面的阴极基材(充当电极),并且然后被开启以提供电流至电极,导致将一定量的锆和锡共沉积至基材表面上。本公开内容的系统、方法和装置还可在使用三电极系统的系统和方法中使用或被并入其中,其中第三电极被用作参比电极。

[0008] 在进一步的变型中,本公开内容涉及制造电镀浴的方法,其包括以下步骤:在碱性溶液中溶解一定量的含锆化合物(优选是在一定量的氢氧化钠溶液中溶解二氧化锆)、添加一定量的水(优选是去离子水)至含锆溶液、添加一定量的络合剂(优选是d,1-酒石酸)至含锆溶液、任选地添加表面活性剂/流平剂、和将一定量的水溶性含锡化合物(优选是硫酸亚锡(II))溶解入含锆溶液。此外,本公开内容考虑根据上面的方法制造的电镀浴。

[0009] 在仍进一步的变型中,本公开内容涉及电镀浴,其包括水溶液中的一定量的含锆化合物(优选是一定量的氢氧化钠溶液中的二氧化锆)、添加至溶液的一定量的水、一定量的络合剂(优选是d,1-酒石酸)、一定量的任选的表面活性剂/流平剂、和一定量的含锡化合物(优选是硫酸亚锡(II))。

[0010] 仍更进一步,本公开内容涉及通过将一定量的锆和锡共沉积至基材表面上减轻锡须生长的涂层。根据优选的变型,将锆和锡电沉积至基材表面上,优选至大约1微米至大约10微米的厚度。优选地,基材表面包括铜,并且锆优选地以以下浓度与锡共沉积至基材上:大约0.5至大约5重量百分比的锆,和更优选地,大约1至大约2重量百分比的锆。

[0011] 本公开内容考虑将描述的涂层有效地用于涂覆任何物体,其包括但绝不限于电子元件,在其中通过将纯的含锡表面替换为锡和锆镀层而减轻锡须的形成是期望的。

## 附图说明

[0012] 在已经概括地如此描述了本公开内容的变型之后,现在可以参照附图,其不一定按比例绘制,并且其中:

[0013] 图1a和1b是将包括锆和锡的涂层电镀至基材表面上的过程的流程图;

[0014] 图2是用于将锆和锡涂层电镀至基材表面上的电镀浴的示意性图示;

[0015] 图3是将包括纯锡的涂层电镀至基材表面上的过程的流程图;

[0016] 图4和5是从纯的镀锡基材表面生长的锡须的显微照片;

[0017] 图6是涂覆有包括锆和锡的镀层的表面的显微照片;

[0018] 图7是具有沿着元件主体的周边取向的引线的电子元件的示意性图示;和

[0019] 图8是图7中所示的引线的进一步放大的示意性图示。

## 具体实施方式

[0020] 本公开内容涉及掺杂有锆的电镀锡膜的开发,所述电镀锡膜抑制锡须从电镀基材表面的生长,否则其通常在镀锡基材上发生。向锡添加一定量的锆——大约0.5至大约5重量百分比的锆——现在已经显示显著地抑制非期望的锡须生长。

[0021] 图1a显示了一个优选的电镀方法变型10a的流程图。在水溶液中溶解一定量的含锆化合物12a。一定量的水添加至含锆溶液14a。一定量的络合剂添加至锆溶液16a。任选地，一定量的表面活性剂/流平剂添加至锆溶液17a。一定量的水溶性含锡化合物溶解入溶液并添加至锆溶液18a。锡和锆溶液然后被用于电镀基材表面19a。

[0022] 图1b显示了一个优选的电镀方法变型10b的流程图。在氢氧化钠溶液中溶解一定量的二氧化锆12b。一定量的去离子水添加至含锆溶液14b。一定量的d,1-酒石酸添加至锆溶液16b。任选地，一定量的表面活性剂/流平剂添加至锆溶液17b。一定量的硫酸亚锡(II)添加至锆溶液18b。锡和锆溶液然后被用于电镀基材表面19b。

[0023] 如图2所示，电镀浴20包括容器24，所述容器24包括阳极26(例如纯锡阳极、锡和锆阳极等)和阴极28(例如铜或其它金属阴极等)悬浮入其中的含锆和锡电解溶液22。

[0024] 实施例1

[0025]  $\text{GeO}_2$  (99.98%, Aldrich) 以0.1479g的量溶解在2.086g的1N NaOH溶液(Integra Chemical)中。使用特氟隆棒研磨固体直到固体溶解。去离子水以6ml的量添加至溶液，并且搅拌直到得到基本上清澈和无色的溶液。d,1-酒石酸(99%, Alfa Aesar)以0.3919g的量溶解入溶液，而且搅拌以获得基本上清澈和无色的溶液。溶液然后被检测并发现具有2.28的pH。以20ml的去离子水中0.0618g的量搅拌添加表面活性剂/流平剂——Triton X-100(Dow Chemical)。硫酸亚锡(II) (99.6%, Alfa Aesar)以0.340g的量溶解在电解溶液中以获得透明的、无色的溶液。电解溶液然后被用于电镀基材表面。根据本公开内容，锆以以下优选的量在电解溶液中与锡共沉积至基材表面上：大约0.5至大约5重量百分比的锆，更优选地，大约1至大约2重量百分比的锆。

[0026] 立即使用上述30ml的 $\text{GeO}_2/\text{Sn}$ 电解溶液在50ml烧杯中在18°C下搅拌进行电镀。(参见图2，搅拌未显示)。阳极由锡片(99.998%, Aldrich)构建并具有大约 $2\text{cm}^2$ 的表面积。一次电镀两个试片。通过使用弹簧夹将二者连接在一起，两个试片被用作阴极。两个试片具有 $2\text{cm}^2$ 的总表面积。电镀在0.995伏特和14毫安下进行8分钟以在试片上产生浅灰色的、无光泽的镀膜。在电镀每组样品前使用500粒度(grit) SiC纸清洁锡阳极。

[0027] 通过感应耦合等离子体(ICP)光谱分析第一和第七个掺锆锡膜。ICP结果，连同锡和锆镀层和纯锡对照镀层的其它属性，显示在表1中。

镀膜	ICP 分析(第一个试片)	ICP 分析(最后一个试片)	镀层厚度(微米)	镀层粗糙度(Ra)(nm)	镀层粗糙度(TIR)(nm)	平均晶粒大小(微米)	晶粒形态
Sn			4.9	105	725	2.88	柱状的
SnGe	1.0% Ge	1.1% Ge	2.3-3.8	117	715	2.33	柱状的

[0029] 表1

[0030] 通常，使用8ml的1:1硝酸和浓盐酸(4ml)的混合物，将锡和锆镀膜在小烧杯中完全溶解脱离试片。此溶液然后转移至100ml容量瓶，使用去离子水稀释至体积，并且通过使用

ICP光谱仪分析以证实在镀层中存在感兴趣的元素(Ge和Sn)。使用KLA-Tencor Alpha-Step 200表面光洁度测定仪,测量镀层的表面粗糙度。还测量了平均表面粗糙度(Ra)和最大谷峰粗糙度(maximum trough to peak roughness)(TIR)(参见表1)。

[0031] 图3是显示电镀纯锡涂覆的样品作为比较对照样品的方法30的流程图。这使用由Yun Zhang开发的方法(在美国专利号5,750,017中描述)实现。Triton X-100(Dow Chemical)以0.1259g的量溶解在80ml的去离子水中32。以20ml的量添加甲磺酸(70%)(Aldrich)34。以2.00g的量逐滴地添加酚酞溶液(0.5%)(Aldrich)同时搅拌36。甲磺酸锡溶液(50%)(Aldrich)以10ml的量添加至溶液同时搅拌38。使用保持在50°C的30ml的上面的电解溶液在50ml玻璃烧杯中进行电镀同时搅拌39。阳极由99.998%的锡片(Aldrich)构建。在0.045V和10.9毫安下进行电镀8分钟以产生灰色光滑镀层。

[0032] 紧接电镀后,测试样本被放入50°C/50%相对湿度箱,试图加速锡须形成和生长。镀有纯锡的样本也被放入测试箱作为对照。在大约6个月、12个月和18个月时,使用扫描电子显微镜(SEM)检查测试样本。纯锡镀膜具有众多自表面生长的球粒和晶须。参见图4(在12,000小时的老化后3500×放大)和图5(在12,000小时的老化后300×放大)。相比之下,在相同的6个月、12个月和18个月的评价周期内,掺锆锡镀膜在整个被评价的1mm<sup>2</sup>面积没有生长晶须。参见图6(在12,000小时的老化后1000×放大)。

[0033] 如上面的实施例所示,各种表面活性剂可添加至包含锆和锡的电解溶液。优选的表面活性剂是非离子表面活性剂,其在电镀至基材上时充当流平剂以帮助获得基本上均匀的涂层。优选的表面活性剂包括Triton X-100、Igepal CA-630、Nonidet P-40、Conco NI、Dowfax 9N、Igepal CO、Makon、Neutronyx 600系列、Nonipol NO、Plytergent B、Renex 600系列、Solar NO、Sterox、Serfonic N、T-DET-N、Tergitol NP、Triton N等,而且Triton X-100是特别优选的。

[0034] 不受限于具体的理论,可以认为d,1-酒石酸用来在溶液中络合锆离子以及或许锡离子。理论上,实际上不能同时电镀具有不同电动势(electromotive potential)的两种金属。此限制通常通过化学地络合一种或两种金属而克服,其有效地促使它们的电动势相互更接近,并且允许它们二者被同时电镀/沉积。可用于锡和锆系统的其它络合剂包括但不限于柠檬酸、琥珀酸、天冬氨酸、EDTA、甘露醇、或具有羧酸基团或具有能够在溶液中络合金属离子的其它基团的任何有机化合物等。

[0035] 通过本公开内容中陈述的过程而进行的掺锆锡涂层可以理解为以以下选择沉积至基材上:大约1至大约50微米的优选的厚度,和更优选是大约1至大约10微米的厚度;以及按重量计大约0.5至大约5%的优选的锆浓度,和更优选是大约1至大约2重量百分比。可以理解的是,锆可以以超过5%的浓度存在。然而,在18个月的观察期间观察的锡须减轻以仅大约1%的锆浓度实现。可以认为过量的锆浓度可能影响描述的方法和涂层的经济可行性,也许相对于锡须减轻不提供增强的性能。此外,例如,相对于涂覆的元件的焊接等,锆浓度必须不干扰锡的物理和化学性能。

[0036] 图7显示了具有镀锡引线的代表性电子元件的放大示意图。如显示的,元件70具有围绕元件70的周边并从元件70的主体延伸的镀锡铜引线72。图8是镀锡铜引线72的横截面视图的进一步放大,其显示铜74由锡电镀层76涂覆。可以理解的是,本公开内容的电镀涂层相对于包括铜或其它金属的任何和全部电子元件和部件——例如,其中将需要锡涂层以使

得部件是可焊的——将发现实用性。

[0037] 条款1.减轻基材表面上的锡须生长的方法,其包括以下步骤:

[0038] 制备包括一定量的含锆化合物和水溶性含锡化合物和络合剂的溶液;将阳极电极浸入溶液,将阴极基材浸入溶液,所述阴极基材包括阴极基材表面;将阳极电极和阴极基材连接至能够提供电流的电源;开启电源以提供电流至阳极电极、阴极基材和溶液;和将一定量的锆和锡共沉积至阴极基材表面上。

[0039] 条款2.条款1的方法,其中锆和锡共沉积至基材表面上至大约1至大约10微米的厚度。

[0040] 条款3.条款1或2的方法,其中锆和锡以按重量计大约0.5至大约5%的锆的浓度共沉积至基材表面上。

[0041] 条款4.条款1的方法,其中含锆化合物包括水溶性锆盐。

[0042] 条款5.条款1的方法,其中含锆化合物溶解在碱性溶液中。

[0043] 条款6.条款5的方法,其中含锆化合物是溶解在氢氧化钠溶液中的二氧化锆。

[0044] 条款7.条款1的方法,其中含锡化合物作为水溶性锡盐添加至溶液。

[0045] 条款8.条款1的方法,其中含锡化合物是硫酸亚锡(II)。

[0046] 条款9.减轻基材表面上的锡须生长的方法,其包括以下步骤:在含氢氧化钠的溶液中溶解一定量的二氧化锆以产生含锆溶液;添加一定量的水至含锆溶液;添加一定量的d,1-酒石酸至含锆溶液;在含锆溶液中溶解一定量的硫酸亚锡(II)以产生含锡和锆溶液;

[0047] 将含锡阳极电极浸入含锡和锆溶液;将阴极基材浸入含锡和锆溶液,所述阴极基材包括阴极基材表面;将电源连接至阳极电极和阴极基材;开启电源以提供电流至阳极电极和阴极基材;和将一定量的锆和锡共沉积至阴极基材表面上。

[0048] 条款10.条款9的方法,进一步包括以下步骤:添加一定量的表面活性剂/流平剂至含锆溶液。

[0049] 条款11.制造电镀浴的方法,其包括以下步骤:

[0050] 溶解一定量的含锆化合物以制造含锆溶液;添加一定量的水至含锆溶液;添加一定量的络合剂至含锆溶液;和将一定量的水溶性含锡化合物溶解入含锆溶液。

[0051] 条款12.条款11的方法,其中含锆化合物选自碱性溶液中可溶的含锆化合物、水溶性锆盐、和其组合。

[0052] 条款13.条款11的方法,其中含锆化合物是溶解在氢氧化钠溶液中的二氧化锆。

[0053] 条款14.条款11的方法,其中络合剂是d,1-酒石酸。

[0054] 条款15.条款11的方法,进一步包括以下步骤:添加一定量的表面活性剂/流平剂至含锆溶液。

[0055] 条款16.条款11的方法,其中含锡化合物包括硫酸亚锡(II)。

[0056] 条款17.根据条款11的方法制造的电镀浴。

[0057] 条款18.电镀浴,其包括:水溶液中的一定量的含锆化合物;一定量的水;一定量的络合剂;和一定量的水溶性含锡化合物。

[0058] 条款19.条款18的电镀浴,其中含锆化合物是溶解在碱性溶液中的二氧化锆。

[0059] 条款20.条款18的电镀浴,其中络合剂是d,1-酒石酸。

[0060] 条款21.条款18的电镀浴,其中含锡化合物是硫酸亚锡(II)。

- [0061] 条款22. 条款18-21中任一项的电镀浴,进一步包括一定量的表面活性剂/流平剂。
- [0062] 条款23. 减轻基材表面上的锡须生长的电镀涂层,其包括:共沉积的大约0.5至大约5重量百分比的量的锆和共沉积的大约95至大约99.5重量百分比的量的锡。
- [0063] 条款24. 条款23的涂层,其中锆和锡共沉积至基材表面上至大约1至大约10微米的厚度。
- [0064] 条款25. 包括条款23或24的涂层的电子元件。
- [0065] 条款26. 包括条款23或24的涂层的物品。
- [0066] 条款27. 包括条款26的物品的航空器。
- [0067] 本文展示的实例考虑在包括电子元件的物品上使用锡和锆镀层,所述物品比如例如四边扁平封装、塑料双列直插封装(PDIP)、小外廓封装集成电路(SOIC)、继电器等,或者作为用于印刷电路板等上的迹线(trace)的镀层。进一步考虑,镀有本公开内容的锡和锆涂层的这样的电子部件将在任何电子产品系统中发现实用性,例如,所述电子产品系统用于任何航空器、航天器、陆地或非陆地载具、以及静止结构和物品。考虑的载具的非详尽列表包括载人和无人航空器、航天器、卫星、陆地载具、非陆地载具、和水面载具、和水下载具等。
- [0068] 虽然已经图解和描述了本公开内容的优选的变型和可选方案,但是将领会的是,可在其中做出各种改变和替换,而不背离本公开内容的精神和范围。因此,本公开内容的范围应当仅由所附的权利要求和其等价物限定。

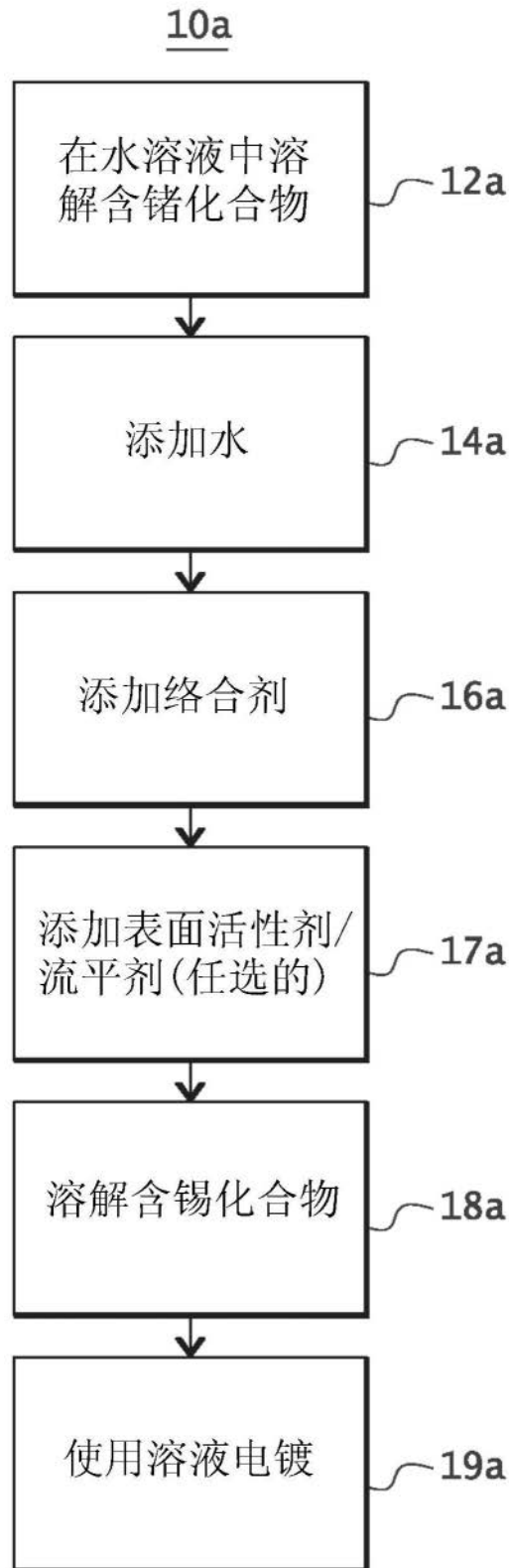


图1a

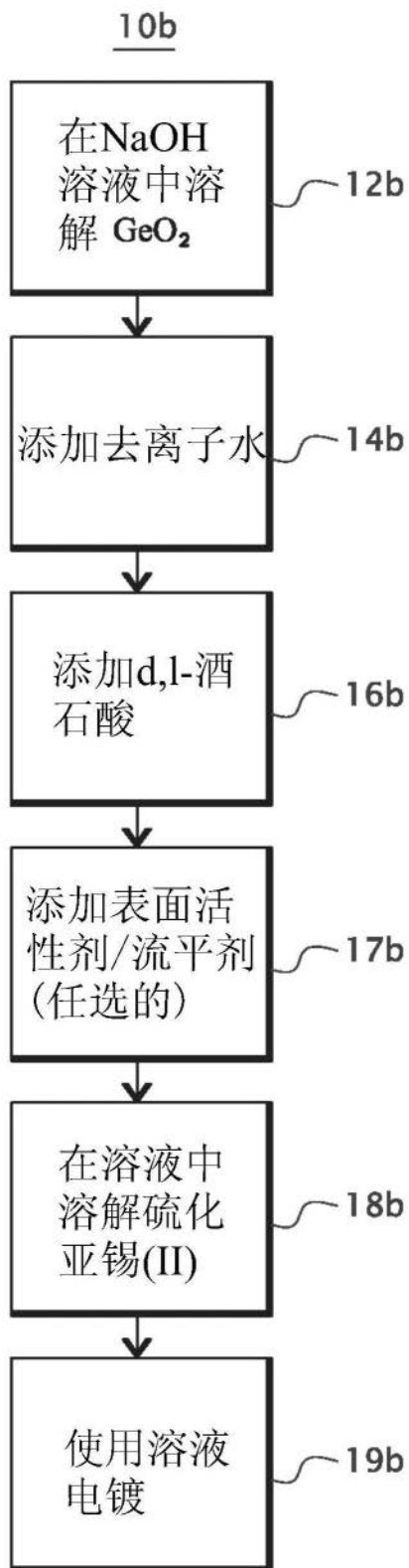


图1b

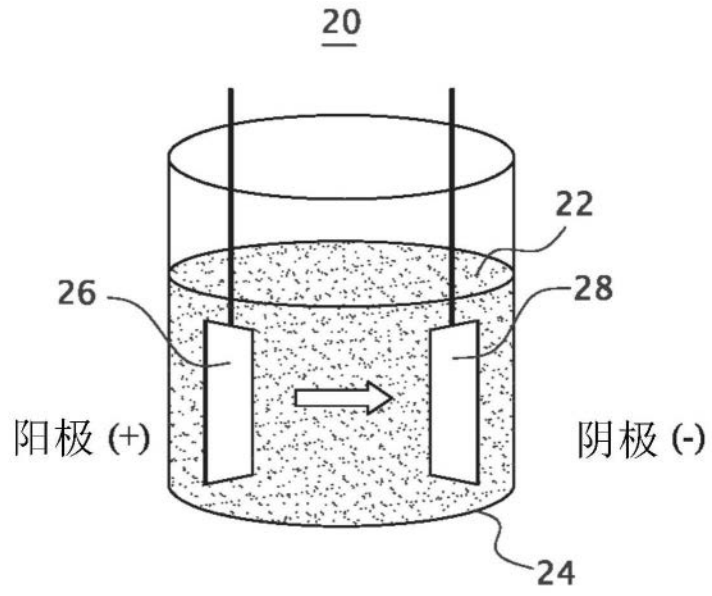


图2

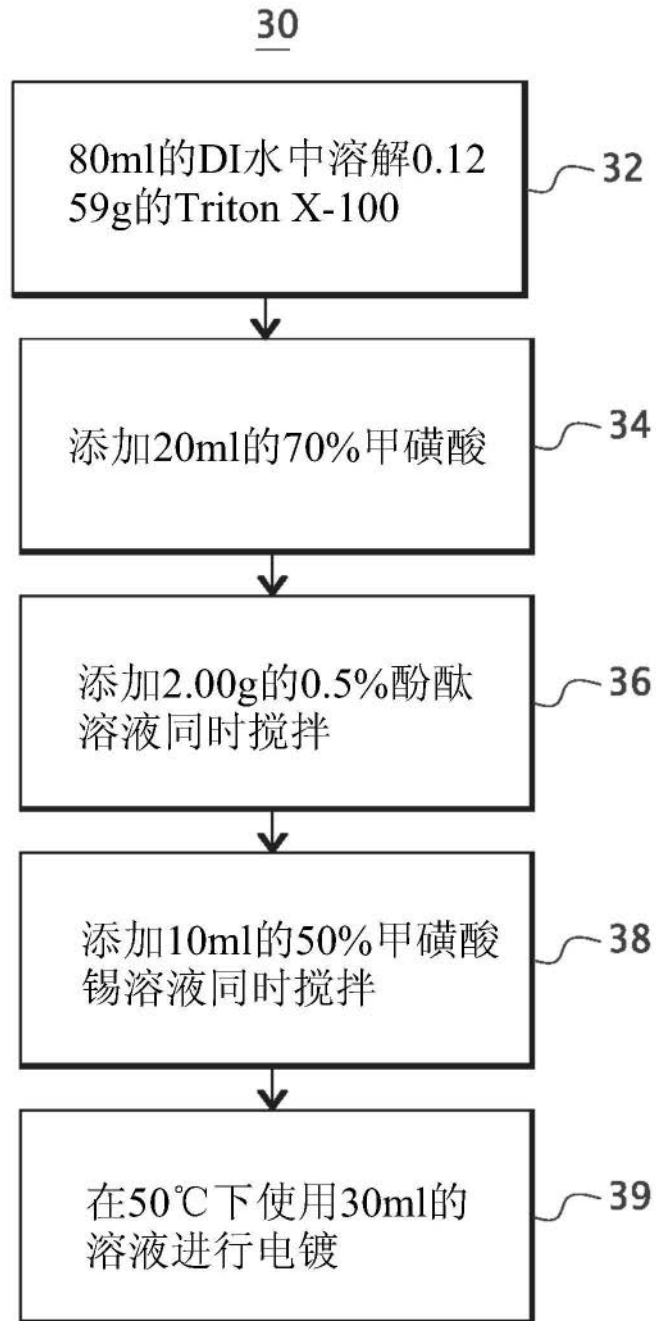


图3

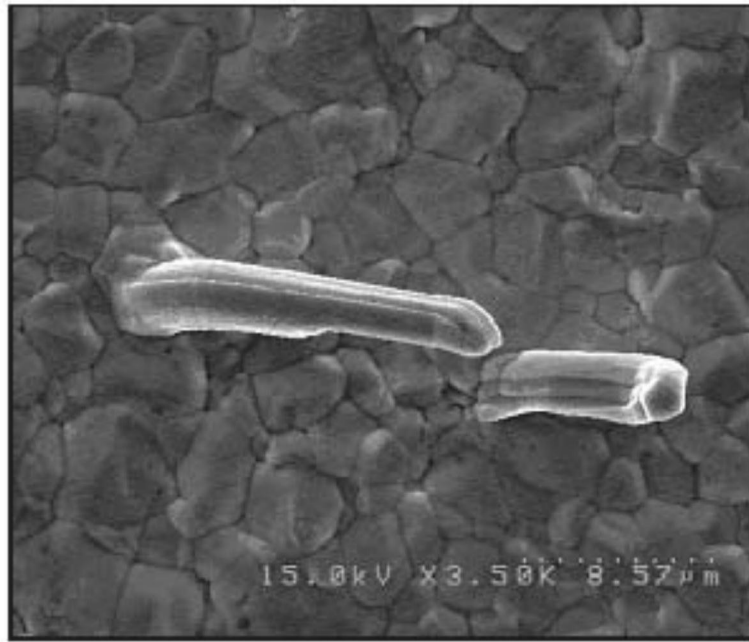


图4

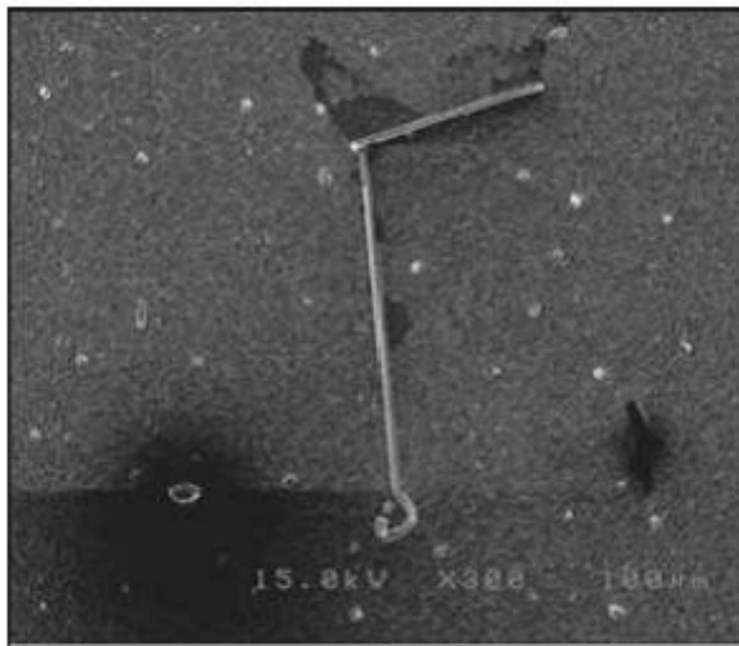


图5

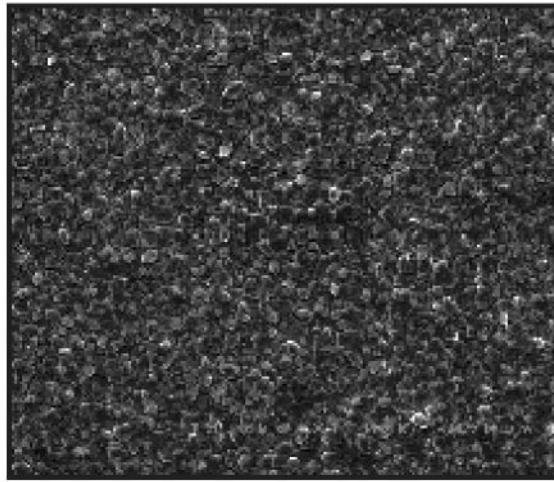


图6

70

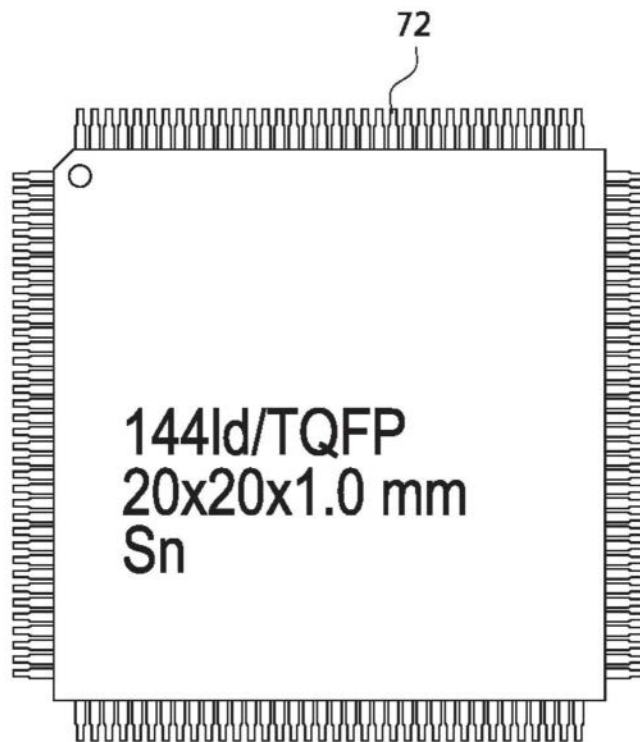


图7

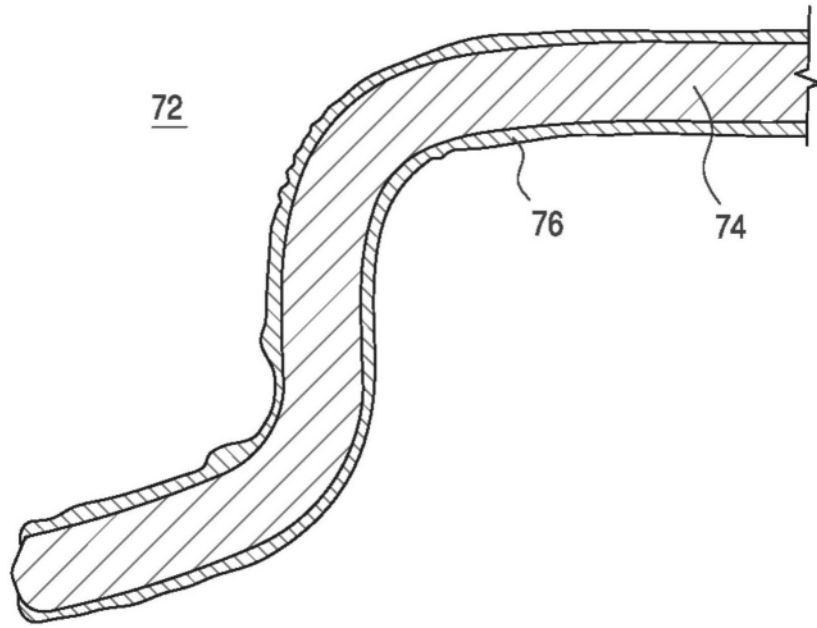


图8