

公告本

| | |
|------|-----------|
| 申請日期 | 89.12.8 |
| 案 號 | 89126189 |
| 類 別 | C25D 3/60 |

A4
C4

538144

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

| | | |
|-------------|---------------|--|
| 一、發明 名稱 | 中 文 | 錫 - 銻 合 金 電 鍍 溶 液 |
| | 英 文 | Tin-indium alloy electroplating solution |
| 二、發明 創作人 | 姓 名 | 1. 田村隆昭 (Takaaki Tamura) 2. 角田京子 (Kyoko Tsunoda) |
| | 國 籍 | 1. 日 本 2. 日 本 |
| | 住、居所 | 1. 日本神奈川縣橫濱市神奈川區松本町5-37-3-405 2. 日本東京都町田市山崎町2130山崎團地6-8-110 |
| 三、申請人 | 姓 名 (名稱) | 日本麥克達米德股份有限公司 (Nippon MacDermid Co., Ltd.) |
| | 國 籍 | 日 本 |
| | 住、居所 (事務所) | 日本神奈川縣橫濱市青葉區樓台35番5號 |
| | 代 表 人 名 姓 | 光矢上一 (Joichi Mitsuya) |

(由本局填寫)

| |
|--------|
| 承辦人代碼： |
| 大類： |
| IPC分類： |

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

日本

2000年1月17日特願2000-010288

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明範圍

本發明關係一種錫 / 銻合金電鍍溶液。

發明背景

由於廢棄之家用電子和電器用品所用之錫 / 鉛合金中之鉛被酸雨所淘洗，造成土壤和地下水的污染，成為近來的一項問題。這是因為錫 / 鉛合金被廣泛用於組裝電子零件。因此，渴望發展出不含鉛的組裝用軟焊合金或軟焊劑電鍍，作為不發生如此問題之電鍍方法，目前以錫 / 銻合金電鍍被認為有前景。錫 / 銻合金電鍍迄今被用於低熔點電鍍，且在許多習用錫 / 銻合金電鍍方法中銻之含量為40至60重量%。例如，在「金屬表面處理 (Metal Surface Finishing, 日文版)」第16卷，第6號，第246-250頁(1965)中揭示一種作為銻合金電鍍溶液之「銻 - 錫合金電鍍」溶液，在其中銻含量為約50重量%，並以酒石酸鉀鈉作為螯合劑。

在「金屬表面處理(日文版)」第15卷，第8號，第283-288頁(1964)中亦已揭示「銻 - 錫合金電鍍」，然而在其中是用氟化物和氟化鹼作為主要成分。

本發明之主要目的在於提供一種無氟化合之錫 / 銻合金電鍍溶液，能夠在寬廣之電流密度範圍內形成有優越光滑性之錫 / 銻合金電鍍膜，而且可以具有產業上之實際用途。

發明概述

經過深切的研究，本發明人等已發現如下不含氟化物

五、發明說明 (3)

用三價錫鹽和導電鹽形成劑兩者皆可以用此等有機磺酸中之一或多種。

作為螯合劑者，為本發明電鍍溶液中第二主要成分，用一或多種選自檸檬酸、酒石酸、葡萄糖酸、庚酸、蘋果酸、和抗敗血酸等之鋰、鈉和鉀鹽。

螯合劑與錫和錳形成一個螯合鏈使錫和錳優先澱積，並防止阻礙澱積之現象，具有促使錫和錳以所需之澱積比例被澱積之功能。在電鍍溶液中螯合劑濃度為20至500克/公升。

用於本發明電鍍溶液中作為第三主要成分之苛性鹼，為氫氧化鋰、鈉或鉀。至少有一種如此之苛性鹼以8至400克/公升，較佳為50至150克/公升，之濃度加入至電鍍溶液中。加入之苛性鹼是用作pH調節劑，必須調整電鍍溶液之pH值至7至11，較佳在8至10。

使用本發明錫/錳合金電鍍溶液之電鍍操作條件，其適當電流密度在0.1至30A/dm²（安培/分米²）之範圍內，而適當之溶液溫度在10°至60℃之範圍內。利用本發明電鍍溶液可以形成均勻而光滑之錫/錳合金電鍍膜，電鍍作業能夠比利用相同型式之習用電鍍溶液完成於較高的電流密度，因此作業效率得以改進，其一原因是電鍍溶液不含任何氰化物。

根據本發明無氰化物之錫/錳合金電鍍溶液，可以在寬廣的電流密度範圍內形成均勻的錫/錳合金電鍍膜，在光滑度和巨大之電鍍效率兩者均屬優越。因此，本

五、發明說明 (5)

(表 1)

| 成 分 | 實 施 例 | | | | | | | | | | | | 比較例 | |
|--------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 1 | 2 |
| 偏錫(Sn ⁴⁺)酸鉀 | 27 | 27 | 27 | - | - | - | 27 | 27 | 27 | 0 | - | - | 27 | - |
| 偏錫(Sn ⁴⁺)酸鈉 | - | - | - | 27 | 27 | 27 | - | - | - | 27 | 27 | 27 | - | 27 |
| 甲烷磺酸錫(In ³⁺) | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | - | - |
| 硫酸錫(In ³⁺) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 3 | 3 |
| 甲烷磺酸 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | - | - |
| 葡萄糖酸 | 150 | - | - | 150 | - | - | 150 | - | - | 150 | - | - | - | - |
| 庚酸 | - | 150 | - | - | 150 | 0 | - | 150 | - | - | 150 | - | - | - |
| 抗敗血酸 | - | - | 150 | - | - | 150 | - | - | 150 | - | - | 150 | - | - |
| 羅氏鹽 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 300 | - |
| 檸檬酸鈉 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 300 |
| 氫氧化鉀 | 100 | 100 | 100 | - | - | - | 100 | 100 | 100 | - | - | - | - | - |
| 氫氧化鈉 | - | - | - | 70 | 70 | 70 | - | - | - | 70 | 70 | 70 | - | - |
| 哈氏槽試驗 | | | | | | | | | | | | | | |
| 高電流部位 | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × |
| 中電流部位 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × |
| 低電流部位 | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ | × | × |

哈氏槽試驗 ○：均勻光滑

×：不均勻而粗糙 △：均勻而粗糙

根據本發明，如以上所得結果，在經高電流至低電流部位之區域內，獲得具有均勻而光滑表觀之錫/銻合金鍍膜。與此相反，比較用之錫/銻合金鍍膜為不均勻且為粗粒狀，反映銻之共澱積受抑制。另外，在陽極側形成一正-狀態之薄膜。

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

錫 - 銻合金電鍍溶液

提供一種不含任何氰化物而取代用於錫 / 鉛合金電鍍之錫 / 銻合金電鍍溶液。錫 / 銻合金電鍍溶液是一種錫 / 銻合金電鍍之弱鹼水溶液，其製備是加入作為金屬鹽之一種偏錫酸之四價錫鹽和有機磺酸之三價銻鹽，另加入一種螯合劑，並用苛性鹼調整水溶液之 pH 值為 7 至 11。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱:)

Tin-indium alloy electroplating solution

A tin/indium alloy plating solution not containing any cyanide and serving as a substitute for tin/lead alloy plating is provided. The tin/indium alloy plating solution is a weakly alkaline aqueous solution for tin/indium alloy electroplating, prepared by adding, as metal salts, a tetravalent tin salt of metastannic acid and a trivalent indium salt of an organosulfonic acid, further adding a chelating agent, and adjusting the pH of the aqueous solution to a value of 7 to 11 with a caustic alkali.

修正
91年2月25日
補充

2

五、發明說明 ()

的電鍍溶液，能夠在寬廣電流密度範圍內得出均勻的電鍍膜。以此項發現為基礎吾人已完成本發明。

本發明是基於一種無氰化物之錫 / 銻合金電鍍溶液，含有一種含偏錫酸之四價錫鹽、有機磺酸之三價銻鹽、螯合劑、和苛性鹼且具有 pH 值 7 至 11。

本發明：一較佳具體例中，是基於在上述錫 / 銻合金電鍍溶液中之螯合劑至少有一係選自檸檬酸、酒石酸、葡萄糖酸、庚酸、蘋果酸、和抗敗血酸之鋰、鈉和鉀鹽，且在其中之總濃度在 20 至 500 克 / 公升之範圍內。

在本發明之另一較佳具體例中，是基於在上述錫 / 銻合金電鍍溶液內被用作 pH 調節劑之苛性鹼，其至少有一選自氫氧化鉀、氫氧化鈉、和氫氧化鉀等之中，且其總濃度在 8 至 400 克 / 公升之範圍。

本發明在再另一較佳具體例中，是基於在上述錫 / 銻合金電鍍溶液內，含有 0-300 克 / 公升之有機磺酸作為導電鹽形成劑。

發明詳細說明

本發明錫 / 銻合金電鍍溶液將於之後詳細說明。

本發明電鍍溶液內第一主成分所用之金屬鹽為偏錫酸之四價錫鹽，其如偏錫酸 (IV) 之鋰、鈉或鉀鹽；和一種有機磺酸之三價銻鹽，其如三價銻之鋰、鈉或鉀鹽。作為有機磺酸者，較佳實例為包括甲烷磺酸、乙烷磺酸、丙烷磺酸、2-丙烷磺酸、丁烷磺酸、2-丁烷磺酸、戊烷磺酸、己烷磺酸、和癸烷磺酸等烷磺酸。在本發明中所

| | |
|-----------|----------|
| 91年12月25日 | 修正 補充 |
|-----------|----------|

4

五、發明說明()

發明之錫 / 銻合金電鍍溶液適合產業上之利用。

實施例

本發明將以更詳細之作業實例說明如下，但須知本發明不受其限制。在如下各實施例中電鍍表觀是用哈氏槽試驗 (Hull cell test) 評估。

實施例 1 與比較例 1

製備電鍍溶液 (pH 9)，含有 27 克 / 公升之偏錫酸鉀 (Sn^{4+})，3 克 / 公升之甲烷磺酸銻 (In^{3+})，100 克 / 公升之甲烷磺酸，150 克 / 公升葡萄糖酸，和 100 克 / 公升作為 pH 調整劑之氫氧化鉀。用此電鍍溶液，電鍍進行於 2 A (安培) 之電流經過 5 分鐘，所得電鍍膜之表觀供比較評定。為供比較，以硫酸銻代替甲烷磺酸銻，並用羅氏 (Rochelle) 鹽作為螯合劑，而且不用甲烷磺酸作為導電鹽形成劑。然後，以與上述相同之條件進行哈氏槽試驗。基於哈氏槽試驗之評估結果列於表 1。

實施例 2~12 和比較例 2

製備各種含有一種水溶液和各種螯合劑之任一之電鍍溶液，水溶液中含有實施例 1 中之偏錫酸鉀或鈉 (四價錫鹽) 和甲烷磺酸之三價銻鹽。然後各電鍍溶液在 2 A 電流經 5 分鐘作哈氏槽試驗。為供比較，製備一種電鍍溶液，用檸檬酸鈉代替比較例 1 中所用之羅氏鹽。然後，利用此比較用之電鍍溶液，在與上相同條件下進行哈氏槽試驗。基於哈氏槽試驗之評估結果見於表 1。

六、申請專利範圍

第 89126189 號「錫-銻合金電鍍溶液」專利案

(91 年 12 月修正)

六申請專利範圍：

1. 一種在一基質上電鍍錫 / 銻合金的方法，該方法包含：

(a) 使基質接觸於一種電鍍溶液，含有：

(i) 偏錫酸之四價錫鹽；

(ii) 一種有機磺酸之三價銻鹽；

(iii) 一種螯合劑；和

(iv) 一種鹼性來源；和

(b) 施加一電位差於基質使其成為陰極，並使錫 / 銻合金鍍於基質上；

其中之電鍍溶液實質上無氰化物，且在自 7 至 11 之 pH 範圍內。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該螯合劑是選自包括檸檬酸、酒石酸、葡萄糖酸、庚酸、蘋果酸、抗敗血液之鋰、鈉或鉀鹽，及其間之混合物一組中，且其中螯合劑之總濃度為自 20 至 500 克 / 公升。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中鹼性來源是選自包括氫氧化鋰、氫氧化鈉、和氫氧化鉀之一組中，且其中鹼性來源在電鍍溶液中之總濃度為自 8 至 400 克 / 公升。

4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之方法，另含一種有機磺酸。

六、申請專利範圍

5. 一種錫 / 銻合金電鍍溶液，含有：

- a. 偏錫酸之四價錫鹽；
- b. 有機磺酸之三價銻鹽；
- c. 螯合劑；和
- d. 一種鹼性來源；

其中電鍍溶液之 pH 值為自 7 至 11，且其中之電鍍溶液實質上無氰化物。

6. 如申請專利範圍第 5 項之電鍍溶液，其中該螯合劑是選自包括檸檬酸、酒石酸、葡萄糖酸、庚酸、蘋果酸、抗敗血酸和其間之混合物之鋰、鈉或鉀鹽之一組中，且螯合劑在電鍍溶液中之總濃度在自 20 至 500 克 / 公升之範圍內。

7. 如申請專利範圍第 5 項之電鍍溶液，其中鹼性來源是選自包括氫氧化鋰、氫氧化鈉、和氫氧化鉀之一組中，其中鹼性來源在電鍍溶液中之總濃度為自 8 至 400 克 / 公升。

8. 如申請專利範圍第 5 項之電鍍溶液，另含有一種有機磺酸。