

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C25D 3/32 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510033691.6

[43] 公开日 2006 年 9 月 27 日

[11] 公开号 CN 1837414A

[22] 申请日 2005.3.24

[74] 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司

[21] 申请号 200510033691.6

代理人 戴建波

[71] 申请人 广东风华高新科技集团有限公司

地址 526020 广东省肇庆市风华路 18 号风华
电子城

[72] 发明人 李基森 陈 攻 娄红涛 冯 辉
杨卫花

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

用于甲基磺酸锡系镀纯锡电镀液的添加剂

[57] 摘要

本发明公开了一种用于甲基磺酸锡系镀纯锡电镀液的添加剂以及添加了该添加剂的甲基磺酸锡系镀纯锡电镀液，该添加剂包含以下成分：(1)非离子型表面活性剂；(2)胺类化合物；(3)两性表面活性剂，其中不含铅、氟等有毒元素，电流密度范围较宽、电流效率高、电镀所需时间较短，镀锡后镀层的表面均匀细致，厚度均匀性和表面润湿效果好，耐焊性能好，镀层结合力强且结合紧密。

1、一种用于甲基磺酸锡系镀纯锡电镀液的添加剂，该添加剂包含以下成分：

- (1) 一种或一种以上的非离子型表面活性剂；
- (2) 一种或一种以上的含氮化合物；
- (3) 一种或一种以上的两性表面活性剂。

2、如权利要求 1 所述的添加剂，其特征在于，所述的非离子型表面活性剂为仲辛基酚聚乙烯醚类非离子型表面活性剂、壬基酚聚氧乙烯醚类非离子型表面活性剂及其它烷基酚聚乙烯醚类非离子型表面活性剂或其组合物。

3、如权利要求 1 所述的添加剂，其特征在于，所述的含氮化合物为胺类化合物。

4、如权利要求 3 所述的添加剂，其特征在于，所述的胺类化合物为醇胺类化合物、烷胺类化合物、酰胺类化合物或其组合物。

5、如权利要求 1 所述的添加剂，其特征在于，所述的两性表面活性剂为咪唑啉型两性表面活性剂、氨基酸型两性表面活性剂、甜菜碱型两性表面活性剂或其组合物。

6、如权利要求 1 所述的添加剂，其特征在于，所述的非离子型表面活性剂为壬基酚聚氧乙稀醚类非离子型表面活性剂，所述的两性表面活性剂为甜菜碱型两性表面活性剂。

7、如权利要求 6 所述的添加剂，其特征在于，所述的甜菜碱型两性表面活性剂为椰油酰胺丙基甜菜碱、椰油两性单醋酸咪唑啉型甜菜碱、椰油酰胺丙基羟磺酸甜菜碱、十二烷基甲基甜菜碱或其组合物。

8、如权利要求 4 所述的添加剂，其特征在于，所述的胺类化合物为乙胺、乙醇胺、丙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、烟酰胺或其组合物。

9、如权利要求 1-6 之一所述的添加剂，其特征在于，所述的添加剂中各种组分的浓度如下：

(1) 非离子型表面活性剂 5 - 50g/L;

(2) 胺类化合物 5 - 50g/L;

(3) 两性表面活性剂 1 - 60g/L。

10、一种添加了如权利要求 1-9 之一所述添加剂的甲基磺酸锡系镀纯锡电镀液。

用于甲基磺酸锡系镀纯锡电镀液的添加剂

技术领域

本发明涉及一种镀纯锡电镀液的添加剂以及采用该添加剂的镀纯锡电镀液，具体地说，本发明涉及一种用于甲基磺酸锡系镀纯锡电镀液的添加剂以及采用该添加剂的甲基磺酸锡系镀纯锡电镀液。

背景技术

在电镀过程中，添加剂起着非常重要的作用。添加剂对金属电解析出过程中的影响是通过在金属/溶液界面上的吸附作用来实现的。由于添加剂种类繁多，他们对金属电解析出过程的影响是多方面的，十分复杂。

添加剂对镀膜的内应力有一定的作用。镀膜的应力受素材的表面状态和镀膜的组织结构的影响。前者的影响习惯称之为外来应力，后者的影响称为内在应力，简称内应力。内应力分为张应力和压应力两种。张应力是指某些因素引起镀膜收缩的应力，而压应力则是使镀膜趋向膨胀的应力。当镀膜的压应力大于镀膜与素材的附着力时，镀膜会长疤或脱皮。若镀膜的张应力大于镀膜的抗张强度时，镀膜会产生裂纹，从而降低其抗腐蚀性能。当镀膜中的内应力分布不均匀时，镀膜会产生应力腐蚀。另外，锡须的产生也跟应力有关，主要是压应力

过大所致。此外，内应力还可能增大镀膜的细孔率和脆性。因此，我们在电镀过程中必须使用添加剂，从而降低应力，提高镀膜质量。为了获得结晶致密的镀膜，必须增大金属离子析出时阴极的极化作用。但若添加剂选择不当的话，将会出现由于添加剂混杂而影响镀膜的物理机械性能等问题。

添加剂可以具有整平作用，对镀膜厚度均匀性等因素起到重要的影响。整平作用分为正整平、几何整平和负整平三种。对于添加剂的作用机理可以解释为：在微观粗糙的表面上，如果是谷处扩散层的有效厚度大于峰处，使添加剂（分子或离子）进入谷处的速度小于峰处的速度，峰处添加剂的浓度则大于谷处的，造成峰处的阻化作用大于谷处的，从而达到了整平效果；反之，如果是谷处扩散层的有效厚度小于峰处，使添加剂（分子或离子）进入谷处的速度大于峰处的速度，则峰处添加剂的浓度则小于谷处的，造成峰处的阻化作用小于谷处的，就会出现谷越来越深的情况，表面就可能会出现一条条的竖型条纹。例如，具有丙酸酯结构的两性有机化合物就会出现这样的情况，镀层出现一条条的竖条纹，其所起的整平作用是负整平的作用。当镀件的表面不是很平整的情况下，正整平作用就显得尤为的突出了。

目前，市场上的镀锡添加剂基本上都是用硫酸体系的添加剂，仅有很少部分是用于甲基磺酸体系的，且均不能用镍电极片式电子元器件的端电极电镀。曾有专利文献记载了含有铅等重金属元素的甲基磺酸体系镀锡添加剂。例如，中国专利CN 98111714.7 的公开了一种用于含甲磺酸铅的镀锡电镀液的光亮添加剂，它由溶剂、主辅光亮剂和

表面活性剂组成；溶剂为水和水溶性醇，主光亮剂为醛类化合物，辅助光亮剂为酚，表面活性剂为烷基酚聚氧乙烯醚，配制时先将主、辅光亮剂按比例溶于醇中，同时按比例把表面活性剂溶于水中，然后将水溶液与醇溶液按比例混合即得光亮整平添加剂。采用这种光亮添加剂的镀锡液通过长时间电镀后，镀层较为致密、均匀，结合力较强。但这种光亮添加剂只适用于含铅的甲基磺酸锡电镀液。

为满足环保的要求，目前铅的应用受到了越来越多的限制，镀锡电镀液也在向无铅化发展。因而有必要开发一种适用于无铅甲基磺酸锡系镀纯锡电镀液的添加剂。

发明内容

本发明的目的之一是提供一种可用于普通片式电子元器件及镍电极片式电子元器件镀纯锡的、甲基磺酸锡系镀纯锡电镀液添加剂，该添加剂适用于无铅、无氟的电镀液体系，其本身也不含铅、氟等有毒元素及其化合物，是环保型绿色添加剂。

本发明的用于甲基磺酸锡系镀锡电镀液的添加剂包含以下成分：

- (1) 一种或一种以上的非离子型表面活性剂；
- (2) 一种或一种以上的含氮化合物；
- (3) 一种或一种以上的两性表面活性剂；

上述的添加剂既可以做成干剂形式，也可以制成水剂，例如将上述组合溶于纯水中，制成水剂。优选采用水剂的形式。

其中，非离子型表面活性剂的作用为助溶，既可以提高两性表面

活性剂溶解性，也能提高电镀液的稳定性。从原则上讲，本发明中非离子型表面活性剂的种类不受限制，可以是仲辛基酚聚乙稀醚（OP）类、烷基酚聚乙稀醚（NPE）类或壬基酚聚氧乙稀醚（TX）类等，而且即可以是单独的一种非离子型表面活性剂，也可以是几种非离子型表面活性剂的混合物。例如，可以是仲辛基酚聚氧乙烯（10）醚、仲辛基酚聚氧乙烯（15）醚、壬基酚聚氧乙烯（10）醚、壬基酚聚氧乙烯（18）醚、烷基酚聚氧乙烯（8）聚氧丙烯（5）醚。由于仅采用壬基酚聚氧乙稀醚类非离子型表面活性剂已可达到良好的效果，因此，可单独采用壬基酚聚氧乙稀醚类非离子型表面活性剂。

由于含氮化合物具有增加镀层厚度及厚度的均匀性的作用，因此，本发明的添加剂采用了含氮化合物，例如胺类化合物。胺类化合物可以选自醇胺类化合物、烷胺类化合物、酰胺类化合物等。其中，醇胺类化合物可以是乙醇胺、丙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺；烷胺类化合物可以是乙胺，丙胺；酰胺类化合物可以是烷基酰胺或烟酰胺。

本发明中，两性表面活性剂的作用是提高锡电镀的电流效率和电镀速度、优化镀层结构。两性表面活性剂可选自咪唑啉型两性表面活性剂、氨基酸型两性表面活性剂、甜菜碱型两性表面活性剂或其组合。由于仅采用甜菜碱型两性表面活性剂已可达到良好的效果，因此，可单独采用甜菜碱型两性表面活性剂，例如，椰油酰胺丙基甜菜碱、椰油两性单醋酸咪唑啉型甜菜碱、椰油酰胺丙基羟磺酸甜菜碱、十二烷基甲基甜菜碱等或其组合。

本发明中，非离子型表面活性剂的浓度一般控制在 5 - 50g/L 之

间，优选为 10 - 40 g/L，更优选为 20 - 30 g/L。

本发明中，含氮化合物的浓度一般控制在 5 - 50g/L 之间，优选为 10 - 40 g/L，更优选为 20 - 30 g/L。

本发明中，两性表面活性剂的浓度一般控制在 1 - 60g/L 之间，优选为 5 - 40 g/L，更优选为 15 - 30 g/L。

本发明添加剂的使用温度一般在 10-35℃ 之间，优选为 18 - 28 ℃，更优选为 22 - 24℃；应用环境的 pH 值一般为 2 - 6，优选为 pH 3 - 5，更优选为 pH 3.5 ± 0.5。

本发明的另一目的是提供一种添加了本发明添加剂的甲基磺酸锡系镀纯锡电镀液。

本发明的添加剂既可以与现有甲基磺酸锡系镀锡电镀液相配合，也可以与本发明所提供的片式元器件三层镀液体系相配合。本发明的添加剂电流密度范围较宽、电流效率高、电镀所需时间较短，可缩短约 20% 的电镀时间。镀锡后镀层的表面均匀细致，厚度均匀性和表面润湿效果好，可耐焊性能好，镀层结合力强且结合紧密。添加了本发明添加剂的甲基磺酸锡系镀纯锡电镀液的均镀能力强，电镀后得到的镀层表面均匀细致。

具体实施方式

实施例 1

混合以下成分来配制添加剂：7g/L 仲辛基酚聚氧乙烯（10）醚，30g/L 乙醇胺，5g/L 椰油酰胺丙基甜菜碱 TB-L7。所制得的添加剂外

观为浅黄色流展性良好的液体，密度为 1.019g/ml，pH 值为 9.30，化学性质稳定。

将上述添加剂添加到镀锡液中，配合其它成分做赫尔槽实验，用 0.4A 电流强度镀黄铜片，镀层厚度可达到 9.2um。

实施例 2

混合以下成分来配制添加剂：15g/L 壬基酚聚氧乙烯（10）醚，18g/L 烟酰胺，20g/L 椰油两性单醋酸咪唑啉型甜菜碱 RAM-C。

将上述添加剂添加到镀锡液中，配合其它成分做赫尔槽实验，用 0.4A 电流强度镀黄铜片，镀层厚度可达到 13.4um。

实施例 3

混合以下成分来配制添加剂：30g/L 壬基酚聚氧乙烯（18）醚，6g/L 乙胺，50g/L 椰油酰胺丙基羟磺酸甜菜碱 RAM-CAS。

将上述添加剂添加到镀锡液中，配合其它成分做赫尔槽实验，用 0.4A 电流强度镀黄铜片，镀层厚度可达到 12.6um。

实施例 4

混合以下成分来配制添加剂：45g/L 仲辛基酚聚氧乙烯（15）醚，25g/L 二乙醇胺，12g/L 十二烷基甲基甜菜碱 B-12。

将上述添加剂添加到镀锡液中，配合其它成分做赫尔槽实验，用 0.4A 电流强度镀黄铜片，镀层厚度可达到 11.2um。

实施例 5

混合以下成分来配制添加剂：20g/L 仲辛基酚聚氧乙烯（10）醚，
40g/L 三乙醇胺，30g/L 椰油两性单醋酸咪唑啉型甜菜碱 RAM-C。

将上述添加剂添加到镀锡液中，配合其它成分做赫尔槽实验，用
0.4A 电流强度镀黄铜片，镀层厚度可达到 14.5um。

实施例 6

混合以下成分来配制添加剂：25g/L 烷基酚聚氧乙烯（8）聚氧
丙烯（5）醚，20g/L 烟酰胺，28g/L 椰油酰胺丙基羟磺酸甜菜碱
RAM-CAS。

将上述添加剂添加到二乙醇胺镀锡液中，配合其它成分做赫尔槽
实验，用 0.5A 电流强度镀黄铜片，镀层厚度可达到 15.2um。

实施例 7

按表 3 所示的成分来配制本发明的添加剂，并将其加入
到锡镀液中，然后进行赫尔槽实验，用 0.4A 电流强度来镀黄铜片，
镀层厚度如下（见表 1）：

表 1 结果显示，在 0.4A 电流强度下，用添加了上述配方的锡镀
液镀黄铜片，得到的镀层厚度一般能达到 2.96-4.68 um。

表 1

试验序号	非离子型表面活性剂 (g/L)	含氮化合物 (g/L)	两性表面活性剂 (g/L)	厚度 (um)
0 1	6	8	1 0	3 . 7 2
0 2	1 5	4 5	1 0	2 . 9 6
0 3	2 5	2 5	5 0	3 . 4 7
0 4	3 5	1 6	5 0	3 . 9 1
0 5	2 5	3 5	1 0	3 . 2 4
0 6	4 5	3 5	3 0	4 . 5 4
0 7	3 5	3 5	2 0	4 . 3 7
0 8	4 5	4 5	4 0	4 . 6 8

对比实验

我们将本发明添加剂与进口添加剂及某国产添加剂进行了对比赫尔槽实验，实给所用电流为 0.4A，电镀时间为 5min. 实验结果如下表 2 所示：

表 2

比较项目\类型	进口添加剂	国内某添加剂	本发明的添加剂	
添加剂	无色流展性	无色流展性	浅黄色流展性	
外观描述	良好的液体	良好的液体	良好的液体	
镀层厚度	近端 中端 远端	3.08 um 1.57 um 1.86 um	3.48 um 1.60 um 2.22 um	3.73 um 2.03 um 1.46 um
镀层致密性	晶粒较粗大，大面积的镀层致密性较差	晶粒局部较大，致密性一般	晶粒较粗大，致密性较好，结合力强	
镀层外观	铜片较大面积的范围发灰，镀层不光亮	一半范围内发白，镀层不光亮	镀层没有出现发黑现象，光亮性较好	

我们还对比了相关以上三种添加剂的电化学参数（见表 3）：

表 3

添加剂	可允许电流强度范围 (A)	可允许电流密度范围 (A/dm ²)	电镀时间 (min)	电流效率 (%)	沉积速度 (um/h)
进口	0 - 42	0 - 1.2	90	40 - 50	10
国内	0 - 55	0 - 1.2	60	40 - 50	10
本发明	0 - 70	0 - 2	30	70 - 80	20

实验结果表明，本发明的添加剂具有以下的优点：

1. 提高了阴极极化能力，扩大电流密度范围，提高分散能力及均镀能力；
2. 电流效率高，在相同时间内可镀出比较厚的镀层。
3. 电镀后得到的镀层表面均匀细致，镀液均镀能力强。