



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99809795.0

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1195904C

[22] 申请日 1999.11.12 [21] 申请号 99809795.0
[30] 优先权
[32] 1998.11.12 [33] DE [31] 19852219.3
[86] 国际申请 PCT/EP1999/008724 1999.11.12
[87] 国际公布 WO2000/029645 德 2000.5.25
[85] 进入国家阶段日期 2001.5.11
[71] 专利权人 马克斯·施洛特尔股份有限两合公司
地址 德国盖斯林根/施泰格河旁
[72] 发明人 曼弗雷德·约尔丹
格尔诺特·施特吕伯
审查员 马秀芳

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司
代理人 王维玉 丁业平

权利要求书 3 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 电镀锡 - 锌合金的水溶液及其在沉
积锡 - 锌涂层中的应用

[57] 摘要

本发明涉及包含下列成分的水溶液: Zn(II) 离子、Sn(II) 离子、脂肪酸和/或其碱金属盐、阴离子表面活性剂、非离子化的表面活性剂和选择性的芳香醛、芳香酮、芳香羧酸和杂环羧酸或它们的碱金属盐或导电盐。 本发明的溶液提供了无须使用氰酸根离子而电镀均匀光亮的锡 - 锌合金的方法, 该方法能耗低, 所需电镀浴的控制设备少。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种电镀锡-锌合金的水溶液，包含下列成分：

- a) Zn(II)离子，
b) Sn(II)离子，
c) 脂肪酸和/或其碱金属盐，
d) 阴离子表面活性剂，
e) 非离子化的表面活性剂。

2. 权利要求 1 的溶液，其中还另外含有芳香醛和/或芳香酮。

3. 权利要求 2 的溶液，其中芳香醛和/或芳香酮具有通式(I)的结构：



其中，AR=苯基、萘基；R=CH₂, CH=CH 和 R'=H, C₁₋₃ 烷基。

4. 权利要求 2 的溶液，其中芳香醛具有通式(II)的结构：



其中 X=H, CH₃, OCH₃, Cl, Br。

5. 权利要求 1 的溶液，其中所述溶液的 PH 值为 2-8。

6. 权利要求 5 的溶液，其中所述溶液的 PH 值为 3-5。

7. 权利要求 1 的溶液，其中所述锡(II)和锌(II)离子以氯化物，硫酸盐或烷基磺酸盐的形式使用，并且也选择性地含有相应阴离子的导

电盐。

8. 权利要求 1 的溶液，其中所述的脂肪羧酸是羟基羧酸和/或氨基酸或其碱金属盐。

5

9. 权利要求 8 的溶液，其中所述的羧酸是柠檬酸或其碱金属盐。

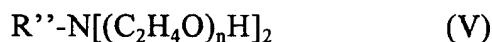
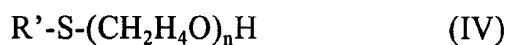
10. 权利要求 1 的溶液，其中所述的非离子化的表面活性剂具有通式(III)：



其中 R=烷基、芳基、烷芳基， n=1-100。

11. 权利要求 10 的溶液，其中还包括具有通式 (IV)和/或(V)的结构非离子化的表面活性剂：

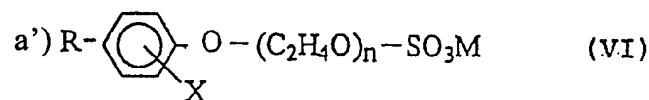
15



其中， R'=C₁₋₃ 烷基或-(C₂H₄O)_nH， R''=C₅₋₂₀ 烷基， n=1-100。

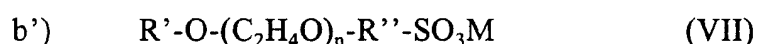
20

12. 权利要求 1 的溶液，其中所述的阴离子表面活性剂包括一种或多种通式(VI)-(IX)的化合物：



25

其中 R=C₃₋₁₂ 烷基； X=H, -SO₃M； M=Na, K, NH₄；

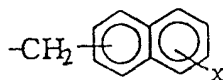


其中 R'=C₃₋₁₂ 烷基； R''= C₂₋₅ 烷基； M=Na, K, NH₄；



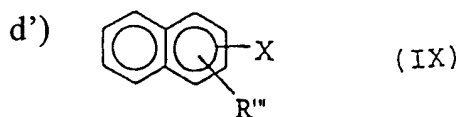
30

其中 $R'''=H, C_{1-5}$ 烷基, $O-(C_2H_4O)_n-X$; 或

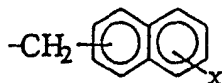


5

以及 $X=-SO_3M$, 且 $M=Na, K, NH_4$;



10 其中 $R'''=H, C_{1-5}$ 烷基, $O-(C_2H_4O)_n-X$; 或



以及 $X=-SO_3M$, 且 $M=Na, K, NH_4, n=0-100$ 。

15

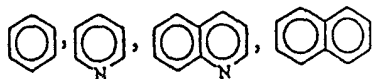
13. 权利要求 12 的溶液, 其中 d')中的 $n=6\sim 15$ 。

14. 权利要求 1 的溶液, 其中还含有芳香和/或杂环羧酸或其碱金属盐。

20

15. 权利要求 14 的溶液, 其中所述羧酸具有通式(XIV)的结构:



其中 $R=$ , 且 $M=H, Na, K, NH_4$ 。

25

16. 权利要求 1-15 的任一溶液在沉积锡-锌涂层中的应用。

17. 权利要求 16 的水溶液应用, 其获得锌含量为 10-50 重量%的沉积锡-锌涂层。

30

电镀锡-锌合金的水溶液及其在沉积锡-锌涂层中的应用

5 本发明涉及电镀锡-锌合金的水溶液，特别是从用简单的电镀浴监控的无氰酸根的锡(II)-锌(II)溶液电镀锡-锌合金的电镀浴。

10 用电镀涂覆锡-锌合金的产品的特征是优良的耐腐蚀性。特别是对液压流体和水溶性盐溶液的耐腐蚀性使得按照这种方式生产的涂层产品有利地用于汽车工业。由于其耐腐蚀性和优良的可焊性，涂覆锡-锌合金的产品也用于无线电、电子和建筑业。

15 过去普遍使用的电镀浴含有氧化态为+IV 的锡和氰酸根离子。但这种电镀浴的缺点在于在沉积锡(IV)离子时所必需输入的能量高于锡(II)。此外，需要面对复杂的电镀浴监控，即在优选也由锡-锌合金组成的阳极溶解时，锡(IV)的形成必须借助通过极化作用的膜形成。而且，沉积的锡-锌合金的厚度和组成与电流密度和基板的几何形状有关。另外，氰酸根离子的毒性使得工业应用更加困难。

20 氰酸根的毒性的问题，在 USP-5,378,346 中通过使用碱金属酒石酸盐代替氰酸根离子作为配合剂而得到解决。但是，由于使用锡(IV)离子所导致的问题并没有得到解决。

25 根据 EP 0 663 460，一种已知的电镀浴可以从二价锡阶段沉积锡，使得必须输入的能量降低。锡-锌合金沉积的速率和组成对电流密度的依赖性也减少。但是在该参考文献中建议的两性表面活性剂导致对电镀浴的监测仍是关键，并且为了防止变黑和缺陷的沉积，必须极其精确地调节和监控电镀浴。

30 因此，本发明的目的是提供一种沉积锡-锌合金的电镀浴，其不

含有氰酸根，由于从含有锡(II)离子溶液沉积锡，而在电镀过程中减少了能耗，并且可以在宽范围内自由地选择参数和不会产生缺陷和变色的沉积而使电镀浴的监控不成为关键。

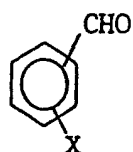
5 本发明的上述目的通过一种水溶液得以实现，其中该溶液除了锡(II)和锌(II)外，还含有脂肪酸和/或其碱金属盐作为配合剂，以及阴离子和非离子化的表面活性剂作为晶粒细化剂。

10 在优选的实施方式中，本发明的水溶液也含有芳香醛和/或芳香酮作为光亮剂。在优选的情况下，分别使用下列通式(I)和(II)分别表示的醛或酮：



其中，AR=苯基、萘基；R=CH₂, CH=CH 和 R'=H, C₁₋₃ 烷基。

15



(II)

其中 X=H, CH₃, OCH₃, Cl, Br。

20

通式(II)特别优选的化合物是邻氯苯甲醛。

所述溶液的 PH 值优选为 2-8，特别优选为 3-5。

25

锡(II)和锌(II)离子优选以氯化物，硫酸盐或烷基磺酸盐的形式使用。

也可以选择性地额外使用一种或多种相应的阴离子的导电盐。优选 NH₄Cl 和/或 NH₄(CH₃SO₃)。

30

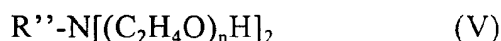
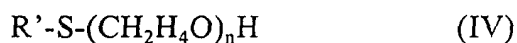
本发明的水溶液中的脂肪酸优选使用羟基羧酸和氨基酸；特别优选柠檬酸或其碱金属盐。

本发明的非离子化的表面活性剂优选使用具有通式(III)的化合物：



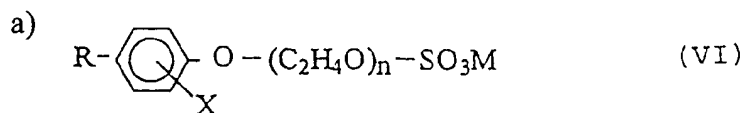
其中 R=烷基、芳基、烷芳基，n=1-100。更优选 n 为 6-15，芳基中的总碳数为 8-20。

除这些非离子化的表面活性剂外，硫醚或通式(IV)和(V)的胺也可以用作非离子化的表面活性剂。

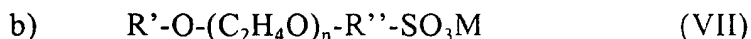


其中，R'=C₁₋₃ 烷基或-(C₂H₄O)_nH，R''=C₅₋₂₀ 烷基，n=1-100。特别优选 n=6-15。更优选的是 n=8-12 的 H(C₂H₄O)_n-S-H(C₂H₄O)_nH 和 n=15-25 的 C₁₂H₂₅-N[(C₂H₄O)_nH]₂。

脂肪或芳香磺酸盐优选作为阴离子表面活性剂使用。在优选的实施方式中，一种或多种通式(VI)-(XI)的化合物选自：



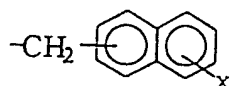
其中 R=C₃₋₁₂ 烷基；X=H, -SO₃M；M=Na, K, NH₄；



其中 R'=C₃₋₁₂ 烷基；R''=C₂₋₅ 烷基；M=Na, K, NH₄；

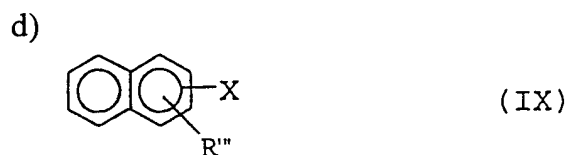


5 其中 $R''' = H, C_{1-5}$ 烷基, $O-(C_2H_4O)_n-X$; 或



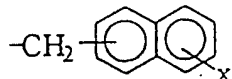
$X = -SO_3M, M = Na, K, NH_4$;

10



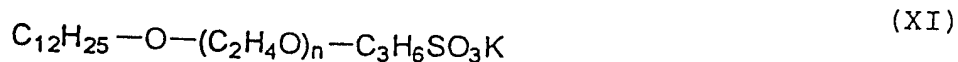
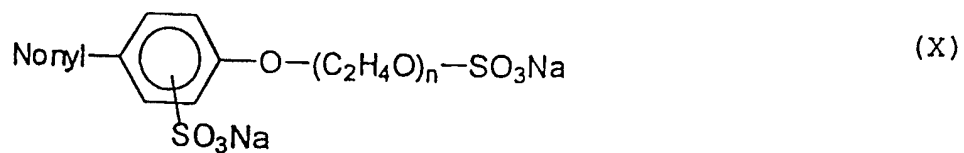
其中 $R''' = H, C_{1-5}$ 烷基, $O-(C_2H_4O)_n-X$; 或

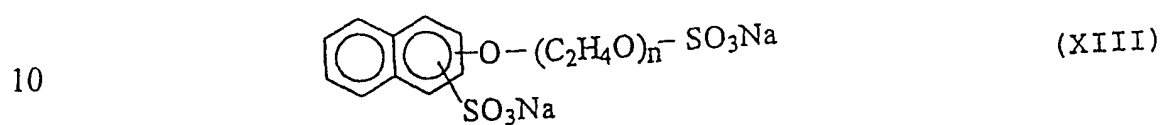
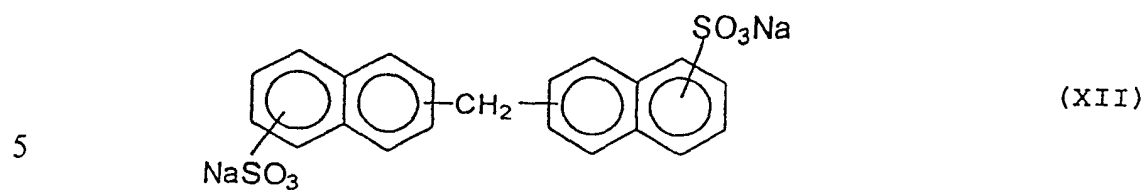
15



$X = -SO_3M, M = Na, K, NH_4, n = 8-14$ 。

20 上述阴离子表面活性剂特别优选的是选自下列式(X)-(XIII)的化合物:

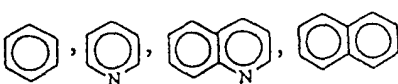




15 其中 $n=8-14$ 。

选择性地，沉积锌-锡合金的电镀浴也可以含有通式(XIV)的芳香和/或杂环羧酸或其碱金属盐：



其中 $R=$  , $M=H, Na, K, NH_4$ 。

这些羧酸优选的例子是烟酸和/或苯甲酸钠。

所述单个成分的浓度优选在下述范围内：

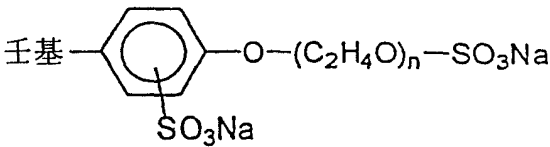
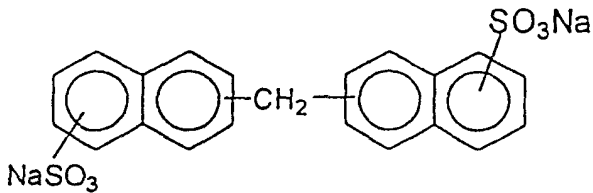
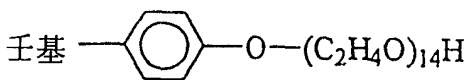
锌(II)离子	5-50 克/升
特别优选	20-25 克/升
锡(II)离子	0.5-5 克/升
特别优选	1-3 克/升
脂肪酸	30-200 克/升
特别优选	60-140 克/升
非离子化的表面活性剂	
通式(III)	0- 10 克/升
特别优选	0- 2 克/升
通式(IV)或(V)	0-10 克/升
特别优选	0-2 克/升
阴离子表面活性剂	5-30 克/升
特别优选	10-15 克/升
芳香醛或芳香酮	0-0.5 克/升
特别优选	0-0.2 克/升
芳香和/或杂环羧酸或其碱	0.5-10 克/升
金属盐	1-3 克/升
特别优选	
导电盐	10-150 克/升
特别优选	30-70 克/升

本发明也包括上述水溶液的应用，该溶液用于沉积锡-锌涂层，特别是具有锌含量为 10-50 重量%锡-锌涂层。

5

本发明通过下列实例说明。

由下列成分制备一种水溶液:

柠檬酸	100 克/升
NH_4Cl	50 克/升
NH_4OH , 25%	90 克/升
H_3BO_3	30 克/升
Sn^{2+} , 为 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$	3 克/升
ZnCl_2	33 克/升
	4 克/升
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{K}$	5 克/升
	3 克/升
	2 克/升
苯甲酸钠	2 克/升
烟酸	0.1 克/升
邻氯苯甲醛	0.05 克/升

在下列条件下, 用该溶液将含有 30% 锌的锡-锌合金以厚度为 10 微米的淡灰色沉积在基板表面:

5

$$I=1\text{A}/\text{dm}^2$$

$$T=20 \text{ 分钟}$$

$$T=40^\circ\text{C}$$

上述结果显示, 在无须使用氰酸根离子和低能耗的条件下, 用本发明的溶液可以获得厚度、组成和亮度均匀的锡-锌合金涂层。

10