



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109844182 A

(43)申请公布日 2019.06.04

(21)申请号 201780065970.1

(22)申请日 2017.10.24

(30)优先权数据

16195351.8 2016.10.24 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.04.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/077156 2017.10.24

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/077874 EN 2018.05.03

(71)申请人 安美特德国有限公司

地址 德国柏林

(72)发明人 梁仁义 陈子昭 林政儒 R.吕特

J.巴特尔梅斯 O.库尔茨

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 初明明 杨思捷

(51)Int.Cl.

G25D 5/18(2006.01)

H01R 13/03(2006.01)

G25D 5/12(2006.01)

G23C 18/16(2006.01)

G25D 5/14(2006.01)

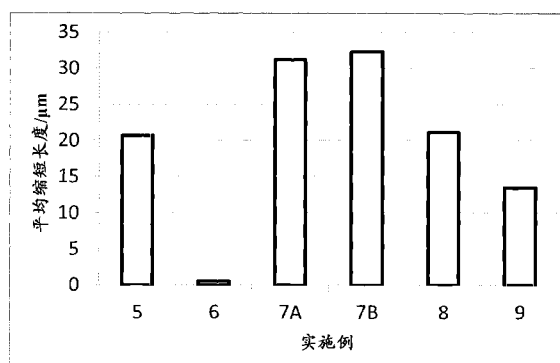
权利要求书2页 说明书20页 附图3页

### (54)发明名称

在金属基材上沉积锡层的方法和使用所述方法包含镍/磷合金底层和所述锡层的结构的使用

### (57)摘要

为了实现在很大程度上不含压力诱导的晶须的锡沉积,提议在金属基材上沉积锡层的方法,其中所述方法包括:(a)提供所述金属基材;(b)在所述金属基材的至少一个表面上沉积镍/磷合金底层;和(c)通过沉积所述锡层,包括使用脉冲电镀方法,在所述镍/磷合金底层上沉积所述锡层。



1. 一种在金属基材上沉积锡层的方法,所述方法包括:
  - (a) 提供所述金属基材;
  - (b) 在所述金属基材的至少一个表面上沉积镍/磷合金底层;和
  - (c) 在所述镍/磷合金底层上沉积所述锡层,其中沉积所述锡层,包括使用脉冲电镀方法,其中所述脉冲电镀方法为单极性脉冲电镀方法,所述单极性脉冲电镀方法包括各自包含阴极脉冲部分和零电流脉冲部分的连续脉冲周期,和其中所述零电流脉冲部分具有至少0.1秒的零电流脉冲持续时间。
2. 权利要求1的方法,其特征在于,所述方法进一步包括:
  - (b1) 在所述方法步骤(c)中沉积所述锡层之前,在所述基材的所述至少一个表面上沉积镍底层。
3. 权利要求2的方法,其特征在于,在所述方法步骤(b)中沉积所述镍/磷合金底层之前,沉积所述镍底层。
4. 前述权利要求中任一项的方法,其特征在于,所述镍/磷合金底层包含磷含量为5 %重量至15 %重量的磷。
5. 权利要求2-4中任一项的方法,其特征在于,方法步骤(b1)、(b)包括沉积包含所述镍底层和所述镍/磷合金底层的双层,其中所述双层的厚度为0.01  $\mu\text{m}$ 至10  $\mu\text{m}$ 。
6. 权利要求5的方法,其特征在于,所述方法步骤步骤(b1)、(b)包括沉积厚度为0.05  $\mu\text{m}$ 至5  $\mu\text{m}$ 的所述双层。
7. 前述权利要求中任一项的方法,其特征在于,所述方法进一步包括:
  - (d) 在所述锡层上沉积银或银合金顶层。
8. 权利要求7的方法,其特征在于,方法步骤(d)包括以0.01  $\mu\text{m}$ 至0.5  $\mu\text{m}$ 的厚度沉积所述银或银合金顶层。
9. 前述权利要求中任一项的方法,其特征在于,方法步骤(c)包括以0.1  $\mu\text{m}$ 至10  $\mu\text{m}$ 的层厚度沉积所述锡层。
10. 前述权利要求中任一项的方法,其特征在于,所述阴极脉冲部分具有0.1秒至10秒的阴极电流脉冲持续时间,和所述零电流脉冲部分具有0.1秒至10秒的零电流脉冲持续时间。
11. 前述权利要求中任一项的方法,其特征在于,所述单极性脉冲电镀方法的频率为0.05秒<sup>-1</sup>至5秒<sup>-1</sup>。
12. 前述权利要求中任一项的方法,其特征在于,所述阴极脉冲部分具有1 A/dm<sup>2</sup>至60 A/dm<sup>2</sup>的阴极脉冲峰值电流密度。
13. 前述权利要求中任一项的方法,其特征在于,所述锡层不含压力诱导的晶须。
14. 权利要求13的方法,其特征在于,通过使所述锡层在预定的压力下经历机械力达预定的时间段,测定所述锡层不含压力诱导的晶须。
15. 权利要求14的方法,其特征在于,所述预定的压力在0.001 Nm至100 Nm的范围,和所述预定的时间段在1分钟至所述电镀基材的寿命结束的范围。
16. 包含使用权利要求1至15的方法在金属基材上沉积的镍/磷合金底层和脉冲电镀的锡层的结构用于防止形成压力诱导的晶须的用途。

17. 权利要求1至15的方法用于制造具有不含压力诱导的晶须的锡层的电子设备中的电子电路的用途,所述不含压力诱导的晶须的锡层通过使所述锡层在预定的压力下经历机械力达预定的时间段来确定。

## 在金属基材上沉积锡层的方法和使用所述方法包含镍/磷合金底层和所述锡层的结构的用途

### 发明领域

[0001] 本发明涉及在金属基材上(特别是,在铜或铜合金基材上)沉积锡层,同时防止压力诱导的晶须形成。这样的锡层用于制造电子设备中的电子电路,更特别是电连接器和集成电路引线框。

### [0002] 发明背景

在电子设备中,电子电路的导体线和接触元件诸如滑动和触点弓,通常最终涂布有通常由金属制成的耐腐蚀/抗氧化涂层。导体线通常由铜制成,接触元件通常由铜、黄铜或其他铜合金(诸如铜/镍/锡)制成。这些最终的涂层防止基础金属氧化,以维持可焊性和保持其低耐电接触,尤其是对于电连接器应用。此外,需要最终的涂层在电连接器应用(例如,通过冲压加工电镀材料形成的阳端子和阴端子的接合)中呈现降低的插入力。最终的涂层通常由锡或锡合金组成。以前,锡/铅合金已用作锡合金。然而,由于环境要求,已停止使用铅。因此,在这样的应用中,纯锡通常用作耐腐蚀/抗氧化层。

[0003] 已证实纯锡经历晶须形成,尤其是压力诱导的晶须形成是有问题的。晶须由从锡表面突出的锡金属的伸长结构组成。由于在相邻的导体线之间或在相邻的接触元件之间产生短路,并且由于表面粗糙度增加导致产生提高的滑动阻力,它们在电子设备中可能呈现问题。尤其是在电连接器应用中发现压力诱导的晶须形成,其中将阳端子和阴端子元件压在一起,该压力引起形成晶须。已进行大量的努力来克服纯锡层的这些缺点,特别是对于腐蚀诱导的锡晶须或通过形成金属间化合物诱导的晶须。然而,压力诱导的晶须没有得到与其他类型的晶须一样多的关注。

[0004] 例如,EP 2 759 622 A1描述了用于电子组件的金属材料,其具有低晶须成形性和高耐久性。金属材料包含基础材料,诸如铜或铜合金;由锡、铟或它们的合金形成的表面层;在基础材料和表面层之间提供的中间层,该中间层由银、金、铂、钯、钨、钼、铌或它们的合金形成;以及任选在基础材料和中间层之间提供的底层,该底层由一种或两种选自镍、铬、锰、铁、钴和铜的金属形成。

[0005] US 6,361,823 B1描述了用于在铜或铜合金表面上水性无电镀锡的方法。该方法维持可焊性并抑制锡晶须生长。其包括在铜或铜合金表面上浸镀纯锡,以及浸镀至少两种选自以下的金属的合金:锡、银、铋、铜、镍、铅、锌、铟、钯、铂、金、镉、钨和钴,更特别是锡/铅合金、锡/铟合金、锡/铋合金、锡/铟/银合金、锡/银合金或银/铟合金。

[0006] JP 2007/284762 A描述了用于在半导体制造中形成镀锡膜,同时防止在膜上形成晶须,并同时实现膜粘附于基础材料的方法。该方法包括使用无电或电解电镀方法,形成镀锡膜,随后在该镀锡膜上形成银膜。

[0007] US 2006/0292847 A1描述了在包括包含锡的表面层的电镀基材中降低锡晶须形成的方法。该方法包括在包含锡的层下面沉积包含银的底层或阻挡层。这样的阻挡层可为镍阻挡层。

[0008] EP1 257 004 A1描述了提供有多层涂层的金属制品,所述制品适于用作电连接器

或引线框。多层涂层包含镍、镍合金、钴或钴合金(优选无定形镍/磷合金)的底层,经历晶须生长的锡或锡合金的中间层,以及钽、铈、钇、铂、铜、银、铟、铋或一种或多种这些金属的合金的外层。提供该外层以抑制晶须形成。

[0009] 以上提及的文件涉及通过形成金属间化合物或通过金属沉积和基材材料之间的热不匹配,防止通过腐蚀诱导的锡晶须。然而,已证实这些方法和多层不足以抑制形成晶须。此外,以上提及的文件没有一个涉及形成通过施用外部压力而诱导的锡晶须。因此,本发明根本的问题是提供一种抑制压力诱导的晶须形成的改进的方法。该方法应更优选提供一种形成锡层的方法,该锡层具有防止提供其的基材金属的腐蚀和氧化,并且抑制这样的锡层的压力诱导的晶须的所需性质。甚更优选,本发明根本的问题包括提供一种在电子设备上沉积纯锡层,同时小心防止压力诱导的晶须形成的方法。

## 发明内容

[0010] 现已发现,使用脉冲电镀方法,通过形成锡层,可有效抑制压力诱导的晶须形成,并且其中形成锡层作为在镍/磷合金底层上的锡沉积,该镍/磷合金底层在所述基材的至少一个表面上沉积。

[0011] 因此,根据一方面,本发明涉及一种在金属基材上沉积锡层的方法。该方法包括:

- (a) 提供所述金属基材;
- (b) 在所述金属基材的至少一个表面上沉积所述镍/磷合金底层;和
- (c) 在所述镍/磷合金底层上沉积所述锡层,其中沉积所述锡层,包括使用脉冲电镀方法,

其中所述脉冲电镀方法为单极性脉冲电镀方法,所述单极性脉冲电镀方法包括各自包含阴极脉冲部分和零电流脉冲部分的连续脉冲周期,和

其中所述零电流脉冲部分具有至少0.1秒的零电流脉冲持续时间。

[0012] 此外,根据另一方面,本发明涉及包含使用本发明的方法在金属基材上沉积的镍/磷合金底层和脉冲电镀的锡层的结构用于防止形成压力诱导的晶须的用途。

[0013] 此外,根据其他方面,本发明涉及本发明的方法用于制造具有不含压力诱导的晶须的锡层的电子设备中的电子电路的用途,所述不含压力诱导的晶须的锡层通过使所述锡层在预定的压力下经历机械力达预定的时间段而确定。

[0014] 因此,在至少一个基材表面上沉积镍/磷合金,并在所述镍/磷合金沉积上沉积锡,优选通过使用湿化学方法,该方法通常包括使至少一个基材表面与含有镍和磷物类的镍/磷合金电镀液接触和与含有锡物类的锡电镀液接触,其中在至少一个基材表面上沉积镍/磷合金,并且在镍/磷合金沉积上沉积锡金属。优选,在这些接触步骤过程中,横过基材和也与镍/磷合金或锡电镀液接触的对电极施加电压,使得在至少一个基材上电镀镍/磷合金或锡。或者,可使用无电方法沉积镍/磷合金。

[0015] 脉冲电镀用于在镍/磷合金沉积上沉积锡,这意味着通过在至少一个电镀部分和至少一个非电镀部分之间开关电压和电流,使电压脉冲,其中至少一个电镀部分包括使电压和电流设定在锡金属在镍/磷合金沉积上沉积的水平,并且其中至少一个非电镀部分包括使电压和电流设定在不发生锡金属沉积的水平。原则上,在非电镀部分中不发生锡金属沉积的电流水平包含零电流水平或阳极电流二者。优选,该电流水平为零电流水平。脉冲方

案可能非常复杂,因为在连续电压和电流脉冲周期的每一个中施用多个具有不同电压和电流水平的电镀和非电镀部分,或非常简单,因为施用仅一个电镀部分和一个非电镀部分。通常,脉冲电镀方案包含脉冲系列,其包含连续脉冲周期,其关于电压或电流曲线各自相同,并且各自由彼此交替跟随的至少一个电镀部分和至少一个非电镀部分,更优选一个电镀部分和一个非电镀部分组成。脉冲随着时间可具有任何形状,优选脉冲随着时间为矩形。

[0016] 当在锡层下面形成镍/磷合金底层并且当通过使用脉冲电镀沉积锡时,抑制压力诱导的晶须形成至比以前曾经实现的更低水平。特别是,镍/磷合金底层的形成和锡层的脉冲电镀从根本上得到不含压力诱导的晶须的锡层。通过测量晶须从它们的起源位置的延伸,可评价压力诱导的晶须形成。当比较具有和不具有镍/磷合金底层以及具有和不具有锡的脉冲电镀的晶须形成时,呈现这样的延伸显著降低,使得与晶须形成相关的问题得到克服。因此,与形成晶须相关的所有问题得到克服,也就是,在相邻的传导性区域之间形成短路和电连接器(例如,通过冲压加工电镀材料形成的阳端子和阴端子的接合)的插入力增强。因此,根据本发明在金属基材上沉积锡层的方法优选用于抑制形成压力诱导的锡晶须,更优选用于形成不含压力诱导的晶须的锡层。此外,在金属基材上沉积锡层的方法优选不形成由锡层得到的任何缺陷,更优选在锡沉积过程中不引起任何干扰,甚至更优选不引起锡枝状晶体的形成。

[0017] 压力诱导的晶须形成归因于在锡膜中形成的机械应力。通过施用外部机械压力,在锡层中诱导这样的机械应力。在电连接器中,例如,如果它们插入彼此之中,压力晶须可被诱导。通过向锡层施用外部机械压力达延长的时间段而产生这样的晶须,评价或测试压力诱导的晶须形成,并最终测量得到的晶须的数量和尺寸。

[0018] 与压力诱导的晶须形成不同的是产生腐蚀诱导的晶须,通过形成金属间化合物或通过金属沉积和基材材料之间的热不匹配诱导的晶须。

[0019] 导致腐蚀诱导的晶须的晶须形成条件包括在升高的温度下或在室温下达延长的时间段,使具有锡层的样品经历腐蚀气氛(诸如潮湿的空气)。存在例如氯离子进一步促进腐蚀,因此进一步促进形成腐蚀诱导的晶须。因此,评价锡层产生腐蚀诱导的晶须的趋势的手段是通过在55℃等温下向其施用87 %相对湿度的气氛达4000小时,引起腐蚀。根据EP 2 014 798 A1,通过在含有有机膦酸(诸如烷基膦酸)和表面活性剂(诸如非离子表面活性剂)的含水溶液中处理锡层,可减轻产生腐蚀诱导的锡晶须。

[0020] 通过形成金属间化合物诱导的晶须由在其他金属表面(例如铜表面)上沉积的锡层而发展。其他金属的原子(例如,铜原子)可扩散至锡层中,并形成金属间化合物,进而引起形成锡晶须。如iNEMI (International Electronics Manufacturing Initiative)推荐的,用于评价锡层产生这样的晶须的趋势的手段是,通过在30℃等温下向其施用60 %相对湿度的气氛达4000小时,引起形成金属间化合物。如iNEMI推荐的,通过在150℃下热处理锡层1小时,可减轻产生这样的锡晶须。

[0021] 通过热不匹配诱导的晶须由在热膨胀系数(CTE)强烈不同于锡层的CTE的基材材料上沉积的锡层而发展。实例为在铜基材上或在具有镍层的铜基材上沉积的锡层。施用高温,例如当焊接时,引起材料在温度提高时膨胀和在温度降低时收缩。由于锡及其基材的CTE强烈不同,在锡层中实现压缩应力,这进而引起形成锡晶须。评价锡层产生这样的晶须的趋势的手段是,通过在1000次周期过程中从-55℃到+85℃的温度循环,引起热应力。

[0022] 与晶须具有极小相似性的镀锡缺陷是所谓的枝状晶体。锡枝状晶体为从锡沉积突出的细丝样或树样结构。它们具有不规则碎片和多晶结构,而锡晶须具有单晶结构。枝状晶体和晶须在显微镜下可容易区分,因为特定条纹是晶须的单晶特性典型的。在电沉积锡过程中,枝状晶体生长;它们需要电流来生长,并且当电沉积停止时,生长也停止。与此相反,当电沉积接近结束时,锡晶须开始形成,并且生长需要在电沉积之后延长的时间段。因此,在沉积锡后,可直接检测枝状晶体,然而对于检测晶须,这是不可能的。通过待镀锡基材的表面的不均质,通过在镀锡之前不充分或错误预处理基材表面,通过基材表面润湿不良或通过锡电镀溶液不合适的组成或电镀的不合适的条件,引起锡枝状晶体。与此相反,通过在上述已沉积的锡层内发展多个应力,引起锡晶须。因此,锡枝状晶体和锡晶须为非常不同种类的缺陷。

[0023] 已发现对于一方面减轻压力诱导的晶须形成和另一方面减轻通过其他现象诱导的晶须,不同的手段是可利用的和必需的。已证实不同的避免手段不适用于各自其他类型的晶须。因此,已发现防止腐蚀诱导的晶须形成或通过形成金属间化合物诱导的晶须的方法根本不适合于避免压力诱导的晶须形成。通过本文的实施例10和11显示这一点。这可能是由于指定类型的晶须为完全不同的现象的事实,其需要不同的措施来防止所述晶须。

[0024] 在优选的实施方案中,在步骤(b)中沉积镍/磷合金底层之后,沉积在步骤(c)中沉积的锡层。此外,锡层确保基材良好的可焊性,基材可为电路线路或接触元件,例如滑动弓或触点弓。锡层防止基材由于其氧化可能发生的腐蚀/氧化,同时例如形成氧化铜表面层。

#### [0025] 发明详述

本文公开的比率和范围的极限可组合。例如,如果公开了30-100的范围,并且公开了50-70的范围,则视为公开了30-70和70-100的范围。

[0026] 以下给出本发明的具体实施方案。实施方案可单一实施或以任何组合实施。

[0027] 待提供有镍/磷合金和锡层的基材优选由铜、黄铜、青铜、镍银或任何其他铜合金(诸如铜/镍/锡)制成。基材还可由钢或铝制成。基材可为接触元件,例如,接触元件对的阳端子或阴端子,包含电路线路(例如,由铜制成)的印刷电路板,或具有金属接触的引线框或待提供有镀锡层的任何其他电元件。接触元件可为压配合连接器、柔性扁平电缆(FPC)连接器或柔性印刷电路(FPC)连接器。

[0028] 使用湿化学金属沉积方法沉积锡,包括使至少一个基材表面与锡电镀液接触,让电流流动,使得锡离子在至少一个基材表面(涂布有镍/磷合金沉积)处放电以成为锡金属,其在镍/磷合金沉积上形成锡层。

[0029] 锡电镀液优选是锡电镀溶液。电镀溶液含有锡离子物类和溶剂。此外,优选,电镀溶液可包括赋予电镀溶液增强的导电性的离子材料。此外,优选,电镀溶液可包括pH调节材料。此外,优选,电镀溶液可包含其他组分,像表面活性剂,以增强至少一个基材表面用电镀溶液的湿润和提高包含在电镀溶液中的组分的溶解度,赋予电镀溶液针对分解改进的稳定性的其他组分,和赋予锡层改进的性质(像机械和电性质)的其他组分。

[0030] 一种或多种溶剂可包含在电镀溶液中。电镀溶液优选含有水作为溶剂之一。如果水包含在电镀溶液中作为主要溶剂组分(至少50体积%),则认为锡电镀溶液是水性电镀溶液。此外,有机溶剂可包含在电镀溶液中,诸如醇和/或醚,像醇醚。

[0031] 锡离子物类可为组成锡盐的一部分的任何锡离子,像无机或有机锡盐,例如,硫酸

锡、硝酸锡、氯化锡、溴化锡、乙酸锡、甲磺酸锡或氨基磺酸锡(氨基磺酸的锡盐)。锡可作为锡(II)离子物类和/或锡(IV)离子物类存在,即,锡盐为锡(II)盐或锡(IV)盐或锡(II)盐和锡(IV)盐的混合物。锡(IV)离子物类或锡(IV)盐为锡离子来源,其优选包含在强碱性锡电镀溶液中。

[0032] 赋予电镀溶液增强的导电性的离子材料可为任何无机或有机盐,其在电镀溶液(优选水性电镀溶液)中,在离子物类中容易解离。该离子材料不参与锡沉积,使得其组成均不与锡共同沉积,以形成锡层。赋予电镀溶液增强的导电性的无机或有机盐可为无机或有机阴离子,诸如硫酸根、硝酸根、磷酸根、氯离子、溴离子、乙酸根、甲磺酸根、氨基磺酸根等的碱金属盐,例如钠、钾或其他碱金属盐。同样,这样的盐可为这些阴离子中的任一个的碱土金属盐,例如镁、钙或其他碱土金属盐。更优选,赋予电镀溶液增强的导电性的离子材料可为无机或有机酸,即,通过解离在电镀溶液中产生水合氢离子或其他质子化溶剂离子的化合物,诸如无机酸,像硫酸、磷酸、盐酸、氢溴酸和/或等等;四氟硼酸;乙酸、甲磺酸或氨基磺酸等。优选四氟硼酸包含在强酸性锡电镀溶液中。

[0033] pH调节材料可为任何酸、碱或缓冲液混合物,包括无机酸,诸如硫酸、磷酸、盐酸和/或氢溴酸;四氟硼酸;乙酸、甲磺酸、氨基磺酸;碱,像氢氧化钠和氢氧化钾;和使用这些酸,优选使用弱碱的阳离子,像 $\text{NH}_4^+$ 和季铵离子制备的缓冲液混合物。

[0034] 表面活性剂可为非离子、阳离子、阴离子或两性表面活性剂。

[0035] 赋予锡电镀溶液针对分解改进的稳定性的组分可为还原剂,其防止电镀溶液中的锡(II)离子氧化为锡(IV)离子。这样的组分可为芳族羟基化合物,像氢醌。

[0036] 此外,锡电镀溶液可含有锡离子的络合剂,诸如羧酸或羟基羧酸。特别是具有中性pH值的锡电镀溶液含有络合剂。

[0037] 在本发明的优选的实施方案中,方法步骤(c)包括以至少 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ,更优选至少 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ ,甚至更优选至少 $1\text{ }\mu\text{m}$ ,最优选至少 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的锡层厚度沉积所述锡层。此外,优选,所述锡层厚度是至多 $10\text{ }\mu\text{m}$ ,更优选 $5\text{ }\mu\text{m}$ ,最优选 $4\text{ }\mu\text{m}$ 。更优选,以 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $10\text{ }\mu\text{m}$ ,甚至更优选 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 至 $5\text{ }\mu\text{m}$ ,又甚至更优选 $1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $5\text{ }\mu\text{m}$ ,最优选 $2\text{ }\mu\text{m}$ 至 $4\text{ }\mu\text{m}$ 的厚度沉积锡。此外,高于 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的锡层厚度允许锡层用作焊接储器。

[0038] 优选,通过本发明的方法沉积的锡层的锡为纯锡。更优选,纯锡沉积为含有锡的沉积,锡的量在98.0–99.99重量%或更高,优选99.0–99.99重量%或更高,更优选99.85–99.99重量%或更高的范围。

[0039] 优选,通过本发明的方法沉积的锡层的锡为非锡合金,更优选其为非锡–铜合金、非锡–银合金和非锡–铋合金。因此,通过本发明的方法沉积的锡层的锡优选基本上不含任何成合金元素或成合金金属,更优选基本上不含铜、银或铋作为成合金金属。关于这一点,“基本上”指锡以外的其他元素或金属包含在锡中,其量等于或小于作为污染物(例如,起源于锡电镀液的组分)非故意存在的量。优选,在锡中锡以外的其他元素或金属的量在2–0.01重量%或更低,更优选1–0.01重量%或更低,更优选0.15–0.01重量%或更低的范围。

[0040] 已知锡–铜合金和锡–铋合金增强锡晶须形成,特别是形成压力诱导的锡晶须。当已经过用于焊接的回流处理时,锡–铋合金进一步提高晶须形成。锡–银合金也增强形成压力诱导的锡晶须。此外,锡–银合金难以沉积,因为两种金属不同的电化学电位;沉积过程显示没有经时间稳定的性能,并且难以保持经时间在沉积中锡与银的比率在期望的范围内。



此外,需要高含量的银,导致高成本。另外,锡-铋合金引起高成本,因为铋昂贵。

[0041] 根据本发明,所述方法包括:(b) 在上述方法步骤(c)中沉积所述锡层之前,在至少一个基材表面上沉积镍/磷合金底层。通过实施该进一步的方法步骤(b),形成镍/磷合金层,其有助于抑制压力晶须形成。镍/磷合金层进一步有助于防止基材腐蚀。

[0042] 镍/磷(NiP)合金由镍和一种或多种另外的成合金元素组成。一种另外的成合金元素优选是硼。其他成合金元素可为铁或钴。

[0043] 镍/磷合金可为通过使用湿化学金属电镀方法可得的任何镍合金。由该合金制成的底层可优选使用任何湿化学金属沉积方法形成,包括使基材表面与镍/磷合金电镀液接触,使得镍和磷和任选的其他金属离子或非金属物类分别在至少一个基材处放电,以分别在基材上成为镍或镍合金。可使用通过使用湿化学金属电镀方法可得的任何镍/磷合金。这样的金属沉积可通过以下实施:通过电镀方法,包括让电流在基材和对电极之间流动,同时使基材和对电极与电镀液接触,或通过使用无电(自动催化)电镀方法,其中镍和任选的其他金属或非金属物类由于还原剂(即次磷酸根离子,任选此外包括硼烷化合物)而放电。如果使用电镀方法,该电镀方法优选利用直流电(DC)。

[0044] 用于沉积镍/磷合金的电镀液优选是含有以下的电镀溶液:一种或多种溶剂、镍离子物类、一种或多种磷成合金来源和任选的其他成合金化合物、赋予电镀溶液增强的导电性的其他离子材料、(如果适用)能使镍离子放电以形成镍金属的还原剂(如果电镀液为无电电镀液,即次磷酸根化合物)、其他pH调节材料,此外另外的组分,像增强基材表面用电镀溶液的湿润和提高包含在电镀溶液中的组分的溶解度的表面活性剂,以及可赋予电镀溶液针对分解改进的稳定性和/或可赋予镍/磷合金沉积改进的性质(例如机械和/或电性质)的其他材料。这样的电镀溶液优选为水性的,更优选含有镍离子,甚至更优选由一种或多种镍盐形成,像硫酸镍、氯化镍、乙酸镍、甲磺酸镍、氨基磺酸镍等。

[0045] 如果该电镀溶液用于使用电镀方法来沉积镍/磷合金,则该电镀溶液另外含有磷成合金来源,诸如磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_3$ )和/或磷酸根( $\text{HPO}_3^{2-}$ )化合物,像碱性磷酸盐,例如磷酸钠。如果该电镀溶液用于使用无电电镀方法来沉积镍/磷合金,则该电镀溶液可另外含有次磷酸根化合物,像其碱性盐,例如钠盐或次磷酸。该化合物也用作成合金化合物。如果该电镀溶液用于使用无电电镀方法来沉积镍/磷合金,则该电镀溶液可另外含有用于镍离子和任选用于成合金金属离子的络合剂,诸如烷基胺、氨、羧酸像酒石酸、羟基羧酸像柠檬酸、氨基羧酸或它们的盐。

[0046] 赋予电镀溶液增强的导电性的离子材料可为任何无机或有机盐,其在电镀溶液(优选水性电镀溶液)中,在离子物类中容易解离。该离子材料不参与镍/磷合金沉积,使得其组成均不与镍和磷或与镍/磷成合金的其他元素共同沉积,以形成镍/磷合金层。赋予电镀溶液增强的导电性的无机或有机盐可为无机或有机阴离子,诸如硫酸根、硝酸根、磷酸根、氯离子、溴离子、乙酸根、甲磺酸根、氨基磺酸根和/或等等的碱金属盐,例如钠、钾或其他碱金属盐。同样,这样的盐可为这些阴离子中的任一个的碱土金属盐,例如镁、钙或其他碱土金属盐。更优选,赋予电镀溶液增强的导电性的离子材料可为无机或有机酸,即,通过解离在电镀溶液中产生水合氢离子或其他质子化溶剂离子的化合物,诸如无机酸,像硫酸、磷酸、盐酸、氢溴酸和/或等;乙酸、甲磺酸、氨基磺酸等。

[0047] pH调节材料可为任何酸、碱或缓冲液混合物,包括无机酸,诸如硫酸、磷酸、盐酸

和/或氢溴酸;乙酸、甲磺酸、氨基磺酸;碱,像氢氧化钠或氢氧化钾;和使用这些酸,优选使用弱碱的阳离子,像 $\text{NH}_4^+$ 和季铵离子制备的缓冲液混合物。

[0048] 表面活性剂可为非离子、阳离子、阴离子或两性表面活性剂。

[0049] 可赋予电镀溶液针对分解改进的稳定性的其他材料可为铅离子物类和具有叁键的有机化合物;VI族元素像S、Se、Te的化合物;含有氧的化合物,像 $\text{AsO}_2^-$ 、 $\text{IO}_3^-$ 、 $\text{MoO}_4^{2-}$ ;重金属阳离子,像 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^+$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ ;或不饱和有机酸,像马来酸、衣康酸等。

[0050] 在本发明的优选的实施方案中,所述方法进一步包括:(b1) 在上述方法步骤(c)中沉积所述锡层之前,在所述基材的所述至少一个表面上沉积镍底层。通过实施该进一步的方法步骤(b1),形成镍底层,其进一步改进抑制压力诱导的晶须形成。如果镍底层为在镍/磷合金底层下面形成的第一底层(则镍/磷合金底层为第二底层),镍/磷合金不在至少一个基材表面上直接沉积,而是在镍底层上沉积。在本发明的优选的实施方案中,在上述方法步骤(c)中沉积所述镍/磷合金底层之前,沉积所述镍底层。或者,其可在镍/磷合金底层上沉积,使其放置在镍/磷合金底层和锡层之间。镍/磷合金层与镍底层的组合进一步有助于防止基材腐蚀。

[0051] 镍层由镍或镍与一种或多种金属成合金元素共同组成。其不含任一种非金属成合金元素,像磷或硼。一种或多种金属成合金元素可为铁或钴。

[0052] 镍底层可优选使用湿化学金属沉积方法形成,包括使基材表面与镍电镀液接触,使得镍以及任选的其他金属离子在至少一个基材处放电成为镍或相应的其他金属,其分别在基材上形成镍或镍金属合金层。这样的金属沉积可通过以下实施:通过电镀方法,包括让电流在基材和对电极之间流动,同时使基材和对电极与电镀液接触,或通过使用无电(自动催化)电镀方法,其中镍和任选的其他金属离子由于还原剂(像肼化合物或甲醛)而放电。如果使用电镀方法,该电镀方法优选利用直流电(DC)。

[0053] 用于沉积镍层的电镀液优选是含有以下的电镀溶液:一种或多种溶剂、镍离子物类、任选的成合金金属离子、赋予电镀溶液增强的导电性的离子材料,(如果适用)能使镍离子放电以形成镍金属的还原剂(如果电镀液为无电电镀液);其他pH调节材料,此外另外的组分,像增强基材表面用电镀溶液的湿润和提高包含在电镀溶液中的组分的溶解度的表面活性剂,以及可赋予电镀溶液针对分解改进的稳定性和/或可赋予镍沉积改进的性质的(例如机械和/或电性质)的其他材料。优选,主要溶剂为水。

[0054] 为了产生镍底层,利用镀镍溶液。镀镍溶液可为镍电镀溶液,像Watts电镀浴;其为水性电镀溶液,并且通常含有硫酸镍、氯化镍、硼酸、糖精和任选的已知作为稳定剂并且为本领域技术人员公知的其他组分。或者,用于形成镍底层的镀镍溶液可为无电镀镍浴,其通常为水性电镀溶液,并且含有硫酸镍、作为镍的还原剂的肼化合物或甲醛,和其他组分。

[0055] 镍离子物类、赋予镀镍溶液增强的导电性的其他离子材料、pH调节材料、表面活性剂、可赋予镀镍溶液针对分解改进的稳定性的材料、可赋予镍沉积改进的性质的材料,和/或包含在镀镍溶液中的络合剂可与上述对于镍/磷电镀溶液描述的相同。

[0056] 在本发明的进一步优选的实施方案中,所述镍/磷合金底层包含磷,磷含量不少于0.1%重量,优选不少于1 %重量,更优选不少于5 %重量,甚至更优选不少于8 %重量。此外,磷含量可不高于17 %重量,优选不高于15 %重量。更优选,所述镍/磷合金底层包含磷,磷含量为0.1 %重量至17 %重量,优选1 %重量至15 %重量,更优选5 %重量至15 %重量,甚至更

优选8 %重量至15 %重量,又甚至更优选9 %重量至13 %重量。

[0057] 镍/磷合金电镀液可此外含有硼成合金来源,使得形成镍/磷/硼合金。在这种情况下,硼成合金化合物可为硼化合物,诸如二甲基胺硼烷或硼酸钠。

[0058] 在本发明的进一步优选的实施方案中,上述方法步骤(b1)、(b)包括沉积包含所述第一镍底层和所述第二镍/磷合金底层的双层,其中所述双层的厚度为至少0.01  $\mu\text{m}$ ,更优选至少0.05  $\mu\text{m}$ ,最优选至少0.08  $\mu\text{m}$ 。此外,优选,所述双层厚度是至多10  $\mu\text{m}$ ,更优选至多5  $\mu\text{m}$ ,最优选至多2  $\mu\text{m}$ 。更优选,双层厚度为0.01  $\mu\text{m}$ 至10  $\mu\text{m}$ ,甚至更优选0.05  $\mu\text{m}$ 至5  $\mu\text{m}$ ,最优选0.08  $\mu\text{m}$ 至2  $\mu\text{m}$ 。如果在至少一个基材表面上沉积多于一个镍或镍合金底层,则该镍和/或镍/磷合金厚度指所有镍和镍/磷合金底层的总厚度。双层进一步有助于防止基材腐蚀。

[0059] 在双层内,第一镍底层优选厚度为0.5  $\mu\text{m}$ 至5  $\mu\text{m}$ ,更优选1  $\mu\text{m}$ 至3  $\mu\text{m}$ ,甚至更优选1  $\mu\text{m}$ 至2  $\mu\text{m}$ 。包含在双层中的第二镍/磷合金底层厚度为0.01  $\mu\text{m}$ 至2  $\mu\text{m}$ ,更优选0.05  $\mu\text{m}$ 至1  $\mu\text{m}$ ,甚至更优选0.08  $\mu\text{m}$ 至0.5  $\mu\text{m}$ 。

[0060] 如果镍/磷合金底层为仅存在的底层,则镍/磷合金底层的厚度为0.01  $\mu\text{m}$ 至5  $\mu\text{m}$ ,更优选0.05  $\mu\text{m}$ 至3  $\mu\text{m}$ ,甚至更优选0.08  $\mu\text{m}$ 至2  $\mu\text{m}$ 。

[0061] 在本发明的优选的实施方案中,所述方法进一步包括:(d) 在所述锡层上沉积银或银合金顶层。通过实施该进一步的方法步骤(d),形成银或银合金层,其进一步改进抑制压力诱导的晶须形成。此外,比起沉积锡-银合金,彼此单独沉积锡层和银或银顶层具有多个优点。单独沉积锡和银或银合金层更容易实施,具有稳定的性能,并且更加可重复。此外,需要较低量的银,因此,降低成本。

[0062] 银合金由银和一种或多种成合金元素组成。成合金元素可为金、铜、钯、铂、钌、铱和/或铑。其他成合金元素可为铁、钴和/或铜。

[0063] 使用湿化学金属沉积方法沉积银或银合金,包括使至少一个基材与银或银合金电镀液接触。如果湿化学金属沉积方法为电镀方法,则如下沉积银或银合金:通过让电流流动,同时使基材与电镀液接触,使得银和任选的其他金属离子在基材表面处放电,以成为形成银顶层的金属银,或任选地,以成为在至少一个基材表面上形成银合金顶层的银合金。在备选的方法变化中,可采用自动催化电镀方法,其中银离子物类和任选的其他金属离子物类由于还原剂(像甲酸或甲酸衍生物)而放电。在其他备选的方法变化中,可采用浸镀方法,其中通过与在基材表面上存在的金属的置换反应,沉积银离子物类和任选的其他金属离子物类。如果使用电镀方法,电镀方法利用直流电(DC)。

[0064] 银或银合金电镀液分别优选是银或银合金电镀溶液。该电镀溶液含有银离子物类,和任选的成合金金属离子物类,以及溶剂。此外,优选,如果使用电镀方法,电镀溶液可包括赋予电镀溶液增强的导电性的离子材料。此外,优选,电镀溶液可包括pH调节材料。此外,优选,电镀溶液可包含其他组分,像增强基材表面用电镀溶液的湿润和提高包含在电镀溶液中的组分的溶解度的表面活性剂,和赋予电镀溶液针对分解改进的稳定性的另外的组分。

[0065] 一种或多种溶剂可包含在电镀溶液中。电镀溶液优选含有水作为溶剂之一。如果水包含在电镀溶液中作为主要溶剂组分(至少50体积%),则认为银或银合金电镀溶液是水性电镀溶液。此外,有机溶剂可包含在电镀溶液中,诸如醇和/或醚。

[0066] 镀银溶液可为常规的银电镀溶液,其为水性电镀溶液。银电镀溶液可为含有氰化物的电镀溶液或非氰化物电镀溶液。含有氰化物的镀银溶液含有碱性氰化银化合物(像氰化银钾)作为银离子物类。络合剂可为氰化物盐,像碱性氰化物化合物,诸如氰化钾或氰化钠。含有氰化物的镀银溶液可进一步含有添加剂,像增白剂和/或表面活性剂。增白剂可为含硒或含硫化合物。含有氰化物的镀银溶液通常为碱性溶液,其不需要另外的pH调节剂。

[0067] 非氰化物银电镀溶液通常含有硝酸银作为银离子物类,优选酸。络合剂可为琥珀酰亚胺、硫代硫酸盐或它们的衍生物。

[0068] 镀银溶液可为用于自动催化电镀方法的常规的镀银溶液。优选,自动催化镀银溶液为水性电镀溶液。自动催化镀银溶液可含有硝酸银作为银离子物类;还原剂,像葡萄糖、酒石酸、肼及其盐;本领域技术人员公知的稳定剂和络合剂;和pH调节材料。

[0069] 镀银溶液或者可为浸没镀银溶液,其通常为水性电镀溶液,并且含有硝酸银,任选与银络合剂像氰化物盐(诸如氰化钾)或硫代硫酸盐络合。该电镀溶液可此外含有还原剂,像甲酸。此外,该电镀溶液可含有另外的组分,诸如赋予电镀溶液增强的导电性的离子材料、pH调节材料以及可赋予电镀溶液针对分解改进的稳定性的其他材料。

[0070] 赋予银或银合金电镀溶液增强的导电性的离子材料可为任何无机或有机盐,其容易在电镀溶液中在离子物类中解离。该离子材料不参与银或银合金沉积,使得其组成均不与银或与银成合金的其他金属共同沉积,以形成银或银合金层。赋予电镀溶液增强的导电性的无机或有机盐可为无机或有机阴离子,诸如碳酸根、氰化物、硫酸根、硝酸根、乙酸根、甲磺酸根、氨基磺酸根和/或等的碱金属盐,例如钠、钾或其他碱金属盐。同样,这样的盐可为这些阴离子中的任一个的碱土金属盐,例如镁、钙或其他碱土金属盐。更优选,赋予电镀溶液增强的导电性的离子材料可为无机或有机酸,即,通过在电镀溶液中解离产生水合氢离子或其他质子化溶剂离子的化合物,诸如无机酸,像硫酸和/或等;乙酸、甲磺酸、氨基磺酸等。

[0071] 优选包含在银或银合金电镀溶液中的pH调节材料可为任何酸、碱或缓冲液混合物,包括无机酸,诸如硫酸;乙酸、甲磺酸、氨基磺酸;碱,像氢氧化钠、氢氧化钾或氨;和使用这些酸,优选使用弱碱的阳离子,像 $\text{NH}_4^+$ 和季铵离子制备的缓冲液混合物。

[0072] 优选包含在银或银合金电镀溶液中的表面活性剂可为非离子、阳离子、阴离子或两性表面活性剂。

[0073] 如果使用银电镀方法,施用 $0.1 \text{ A/dm}^2$ 至 $5 \text{ A/dm}^2$ ,更优选 $0.5 \text{ A/dm}^2$ 至 $2 \text{ A/dm}^2$ 的电流密度,以沉积银或银合金。

[0074] 在本发明的优选的实施方案中,方法步骤(d)包括以至少 $0.01 \mu\text{m}$ ,更优选至少 $0.05 \mu\text{m}$ 的银或银合金厚度,沉积所述银或银合金顶层。此外,优选,所述银或银合金厚度是至多 $0.5 \mu\text{m}$ ,更优选至多 $0.2 \mu\text{m}$ 。更优选,银或银合金厚度为 $0.01 \mu\text{m}$ 至 $0.5 \mu\text{m}$ ,最优选 $0.05 \mu\text{m}$ 至 $0.2 \mu\text{m}$ 。为了实现优选的银或银合金沉积时间,优选使用在1秒至2分钟范围的电沉积时间,更优选10秒至1分钟。

[0075] 在进一步优选的实施方案中,除了通过使用脉冲电镀方法沉积锡层以外,还可使用直流电(DC)电镀方法形成一部分锡层(子层)。在第一变化中,在形成使用脉冲电镀方法产生的锡层之前,或者在第二变化中,在形成使用脉冲电镀方法产生的锡层之后,可形成使用DC电流沉积的这样的另外的锡子层。在第三变化中,在使用脉冲电镀方法沉积的锡子层

之前,可形成使用DC方法产生的锡子层,并且在使用脉冲层方法沉积的锡子层之后,可形成使用DC方法产生的其他锡子层。在进一步优选的实施方案中,除了使用脉冲电镀方法电镀锡以外,通过首先在低电流密度下并随后在高电流密度下沉积锡,通过使用DC方法,也可沉积锡。在锡脉冲电镀之前,或在锡脉冲电镀之后,或在锡脉冲电镀之前和之后二者,可施用该双重顺序。

[0076] 使用DC方法用于电镀锡的锡电镀液可具有与使用脉冲电镀方法用于电镀锡的锡电镀液相同的组成。使用DC方法电镀锡的条件可为常规的,诸如以至少1 A/dm<sup>2</sup>,更优选至少2 A/dm<sup>2</sup>,最优选至少5 A/dm<sup>2</sup>的电流密度电镀锡。电流密度可至多50 A/dm<sup>2</sup>,更优选至多25 A/dm<sup>2</sup>,最优选至多15 A/dm<sup>2</sup>。如果在双重顺序中施用低电流密度,则该电流密度优选是1 A/dm<sup>2</sup>至10 A/dm<sup>2</sup>,更优选2 A/dm<sup>2</sup>至7.5 A/dm<sup>2</sup>,最优选4 A/dm<sup>2</sup>至6 A/dm<sup>2</sup>。如果在双重顺序中施用高电流密度,则该电流密度优选是10 A/dm<sup>2</sup>至50 A/dm<sup>2</sup>,更优选12 A/dm<sup>2</sup>至25 A/dm<sup>2</sup>,最优选14 A/dm<sup>2</sup>至16 A/dm<sup>2</sup>。在锡脉冲电镀步骤之前,或在锡脉冲电镀步骤之后,或在锡脉冲电镀步骤之前和之后二者,关于施用的双重顺序,这些优选的条件的每一个均适用。

[0077] 在一种实施方案中,通过在至少一个基材表面上直接沉积镍/磷合金底层,在形成锡层之前,形成镍/磷合金底层。随后在形成的该镍/磷合金底层上形成锡层。如果除了锡层以外,还沉积银或银合金顶层,则在锡层上形成银或银合金顶层。在另一实施方案中,在形成锡层之前,通过在至少一个基材表面上直接沉积镍底层和镍/磷合金底层,形成包含镍底层和镍/磷合金底层的双层。随后在形成的该双层上形成锡层。如果除了锡层以外,还沉积银或银合金顶层,则在锡层上形成银或银合金顶层。

[0078] 在本发明的优选的实施方案中,所述脉冲电镀方法为单极性脉冲电镀方法,所述单极性脉冲电镀方法包括连续脉冲周期,其各自包含阴极脉冲部分(电镀部分)和零电流脉冲部分(非电镀部分)。优选,连续脉冲周期相同并且彼此跟随。在阴极脉冲部分过程中沉积锡。在零电流脉冲部分过程中,在镍/磷合金底层上不沉积锡,该镍/磷合金底层沉积在至少一个基材表面上。

[0079] 在本发明的甚至更优选的实施方案中,所述阴极脉冲(部分)具有至少0.1秒的阴极脉冲持续时间,更优选至少0.2秒,最优选至少0.5秒。此外,优选,所述阴极脉冲持续时间是至多10秒,更优选至多5秒,最优选至多1秒。更优选,阴极脉冲持续时间为0.1秒至10秒,甚至更优选0.2秒至5秒,最优选0.5秒至1秒。

[0080] 在本发明的甚至更优选的实施方案中,所述零电流脉冲(部分)具有至少0.1秒的零电流脉冲持续时间,更优选至少0.2秒,最优选至少0.5秒。此外,优选,所述零电流脉冲持续时间是至多10秒,更优选至多5秒,最优选至多1秒。更优选,零电流脉冲持续时间为0.1秒至10秒,甚至更优选0.2秒至5秒,最优选0.5秒至1秒。

[0081] 在本发明的甚至更优选的实施方案中,所述单极性脉冲电镀方法的频率为至少0.05秒<sup>-1</sup>,更优选至少0.1秒<sup>-1</sup>,最优选至少0.5秒<sup>-1</sup>。此外,优选,所述单极性脉冲电镀方法的频率是至多5秒<sup>-1</sup>,更优选至多2.5秒<sup>-1</sup>,最优选至多1秒<sup>-1</sup>。更优选,所述频率为0.05秒<sup>-1</sup>至5秒<sup>-1</sup>,甚至更优选0.1秒<sup>-1</sup>至2.5秒<sup>-1</sup>,最优选0.5秒<sup>-1</sup>至1秒<sup>-1</sup>。

[0082] 在本发明的甚至更优选的实施方案中,所述阴极脉冲(部分)具有至少1 A/dm<sup>2</sup>的阴极脉冲峰值电流密度,更优选至少5 A/dm<sup>2</sup>,甚至更优选至少10 A/dm<sup>2</sup>,最优选至少8 A/dm<sup>2</sup>。此外,优选,所述阴极脉冲具有至多60 A/dm<sup>2</sup>的阴极脉冲峰值电流密度,更优选至多35

A/dm<sup>2</sup>,最优选至多20 A/dm<sup>2</sup>。更优选,所述阴极脉冲峰值电流密度为1 A/dm<sup>2</sup>至60 A/dm<sup>2</sup>,甚至更优选5 A/dm<sup>2</sup>至35 A/dm<sup>2</sup>,又甚至更优选10 A/dm<sup>2</sup>至35 A/dm<sup>2</sup>,最优选8 A/dm<sup>2</sup>至20 A/dm<sup>2</sup>。这些阴极脉冲峰值电流密度适用于通过脉冲电镀沉积锡层,特别是用于齿条应用。

[0083] 在本发明的甚至更优选的实施方案中,对于卷对卷/条对条应用,所述阴极脉冲(部分)具有至少10 A/dm<sup>2</sup>的阴极脉冲峰值电流密度,更优选至少15 A/dm<sup>2</sup>,最优选至少25 A/dm<sup>2</sup>。此外,优选,所述阴极脉冲具有至多60 A/dm<sup>2</sup>的阴极脉冲峰值电流密度,更优选至多45 A/dm<sup>2</sup>,甚至更优选至多35 A/dm<sup>2</sup>,最优选至多25 A/dm<sup>2</sup>。对于卷对卷/条对条应用,更优选,所述阴极脉冲具有10 A/dm<sup>2</sup>至60 A/dm<sup>2</sup>的阴极脉冲峰值电流密度,甚至更优选15 A/dm<sup>2</sup>至45 A/dm<sup>2</sup>,又甚至更优选10 A/dm<sup>2</sup>至35 A/dm<sup>2</sup>,最优选25 A/dm<sup>2</sup>。

[0084] 在本发明的甚至更优选的实施方案中,阴极脉冲持续时间与零电流脉冲持续时间的比率为至少0.5,更优选至少0.75,最优选至少0.9。此外,优选,该比率是至多2,更优选至多1.5,最优选至多1.1。更优选该比率设定为0.5至2,甚至更优选0.75至1.5,最优选0.9至1.1。再甚至更优选该比率为1.0。

[0085] 根据本发明在金属基材上沉积锡层的方法优选用于抑制形成压力诱导的锡晶须至较低水平,更优选用于防止形成压力诱导的锡晶须,甚至更优选用于形成不含压力诱导的晶须的锡层。

[0086] 因此,优选,在通过本发明的方法沉积的锡层中,抑制形成压力诱导的锡晶须至较低水平,更优选防止形成压力诱导的锡晶须,甚至更优选通过本发明的方法沉积的锡层不含压力诱导的晶须。

[0087] 优选,通过使所述锡层在预定的压力下经历机械力达预定的时间段,测定(例如,测试)通过本发明的方法沉积的锡层中抑制压力诱导的锡晶须至较低水平,或防止压力诱导的锡晶须,或不含压力诱导的晶须。向锡层施用机械力诱导形成压力诱导的晶须,但是不诱导形成其他种类的晶须,像腐蚀诱导的晶须,通过形成金属间化合物诱导的晶须或通过热不匹配诱导的晶须。关于形成压力诱导的晶须,用于诱导其他种类的晶须的施用手段没有什么意义。因此,通过施用机械力,可测试锡层形成压力诱导的晶须的趋势,并且其可区别于相同的锡层形成其他种类的晶须的趋势。

[0088] 该方法的更优选的实施方案包含以上本文描述的进一步改进的任一个或若干个。优选锡层直接经历机械力,即,没有任何后处理,像热处理。优选,如果在实施步骤(c)之后实施步骤(d),即,在所述锡层上沉积银或银合金顶层,在沉积银或银合金顶层之后锡层经历机械力,更优选没有任何后处理,像热处理。通过使金属基材经历机械力,例如,通过向锡层挤压工具,可向锡层施用机械力。在实践中,通过在彼此中插入电镀有镍/磷合金底层和锡层的接触元件对的阳端子和阴端子,可向锡层施用该机械力。优选,待在锡层上挤压的工具为螺旋类型晶须夹具,如以下和通过图1描述的。

[0089] 预定的压力可为至少0.001 Nm,更优选至少0.01 Nm,甚至更优选至少0.05 Nm,最优选至少0.1 Nm。预定的压力可为至多100 Nm,更优选至多10 Nm,甚至更优选至多5 Nm,最优选至多1 Nm。预定的压力可在0.001 Nm至100 Nm范围,更优选0.01 Nm至10 Nm,甚至更优选0.05 Nm至5 Nm,最优选0.1 Nm至1 Nm。预定的时间段可为至少1分钟,更优选至少1小时,甚至更优选至少1天,最优选至少5天。预定的时间段可为至多已电镀基材(即,已电镀的接触元件)的寿命;更优选至多1年,甚至更优选至多1个月,又更优选至多2周,最优选至多10

天。预定的时间段可在1分钟至已电镀基材的寿命结束的范围,更优选1分钟至1年,甚至更优选1小时至1个月,又更优选1天至2周,最优选5天至10天。

[0090] 优选,最后,在使所述锡层经历机械力之后,测量得到的压力诱导的锡晶须的数量和/或尺寸。通过使用显微镜,像SEM (扫描电子显微镜),可实施测量晶须的数量和/或尺寸。通过评价或分析晶须,可实施测量晶须的尺寸,如以下和在实施例描述的。

[0091] 应理解的是,测定通过参数压力和时间描述的“锡层不含压力诱导的晶须”的特征将代表根据本发明沉积的锡层的具体性质并且可如上所述测试。换言之,“锡层不含压力诱导的晶须”意味着根据本发明沉积的锡层将在例如,通过以下方法描述的参数内锡层不含压力诱导的晶须。

[0092] 本发明的方法优选在一种设备中实施,其中将待电镀的基材浸没在电镀液中,一个接一个,这些电镀液容纳在相应的容器中,将基材从一个容器转移至下一个,同时在每一个容器中停留在其至少一个表面上沉积相应的金属层所需的时间。

[0093] 为了该目的,电镀设备包含用于这些电镀液的几个容器以及用于固定基材的装置,其中所述装置能将基材从一个容器转移至另一个,并且在相应的电镀液中浸没基材。用于固定基材的装置可为任何固定器,像框架,例如其进而通过栏栅(flight bar)固定。或者,固定装置可为通过滚轴设备输送基材的辊,其中基材与电镀液序贯接触。

[0094] 此外,如果在基材的至少一个表面上电镀待沉积的金属,设备包含使每一个基材和至少一个对电极(阳极)与电镀液接触的装置。这一定是其中施用脉冲电镀方法的镀锡操作的情况。在无电(自动催化)或浸没(置换)电镀操作的情况下,不需要对电极系统。至少一个对电极优选位于基材附近,并且与基材一起,与电镀液接触,以引起在基材和至少一个对电极之间的电流流动。在水平滚轴系统中,多个对电极可沿着基材的传送机路径连续放置,在传送机路径的一侧上或在传送机路径的两侧上。

[0095] 如果方法涉及电镀行为,设备此外包含用于电极化基材以在至少一个基材表面上实现金属沉积的装置。该极化装置用于供给基材电能。为了该目的,其可为电流/电压来源/供应,诸如整流器。极化装置与基材和至少一个对电极电连接。为了沉积锡层,极化装置此外设计向至少一个基材表面供给脉冲电流。为了该目的,极化装置与至少一个基材表面电连接,并且可配备有提供产生脉冲系列的控制装置。这样的控制装置可为电路布置,其可通过微控制器驱动,微控制器进而可通过计算机编程。

[0096] 下图和实施例更详细地解释本发明。这些图和实施例专门用于理解并且不限制要求保护的本发明的范围。

[0097] 图1显示在截面侧视图中的螺旋类型晶须夹具;

图2显示作为SEM照片,使用在图1中显示的螺旋类型晶须夹具的压头产生的锡主层中压痕的边界区域;

图3显示在各种锡层上产生的晶须的缩短长度的图。

[0098] 图4显示在其他锡层上产生的晶须的缩短长度的图。

[0099] 研究在基材上,以各种层组合,压力诱导的晶须形成,其中这些层各自包含(纯)锡层。在每一种情况下,铜板用作基材。通过在板上沉积单个层和在彼此之上沉积单个层,该板提供有各种层组合。为了使层沉积,首先清洁板,随后用锡电镀,并任选用其他金属涂层电镀。锡涂层为约3.0–3.5  $\mu\text{m}$ 厚。

[0100] 除非另外指示,否则在已形成层后24小时内,将提供有层组合的板在150℃下在空气中热处理1小时,以模仿当前使用的工业制造过程。在将样品冷却至室温后,在具有提供有扁平圆形尖端的压头的螺旋类型晶须夹具中,单个测试样品的晶须形成。

[0101] 图1显示通常用于检查压力诱导的晶须形成的螺旋类型晶须夹具10。该夹具包括具有扁平压头尖端21的垂直可滑动压头20,该压头尖端21具有直径为3 mm的圆形区域。优选,压头20为棒形或杆状。夹具包含基板11和固定压头的固定结构12。形成基板,以容纳板样品P作为具有在其上沉积的锡层Sn的金属基材。固定结构包含引导元件13,形成引导元件13以在其引入开口14中滑动地引导压头。此外,固定结构还包含固定架15,其在引导元件上升高,并且具有螺纹孔16,以容纳压到压头的正面18上的螺纹螺栓17。

[0102] 通过将板样品P放置在恰好低于压头尖端21的基板11上,将其安装于夹具10。随后通过使用扭力扳手向下扭转螺纹螺栓17,将具有其压头尖端的压头20压到基板的表面上,使得最后将0.3 Nm的扭矩施用于螺纹螺栓。将该压力保持预定的时间段,例如,1周。

[0103] 在样品上这样产生的压力导致在使用压头尖端产生的压痕A的边界处形成晶须。所形成的这样的晶须的典型实例作为SEM照片在图2中显示。用于该实施例的样品仅具有锡层Sn。使用直流电(DC)电镀方法,通过电镀产生该锡层。因此,该样品不根据本发明制备。图2显示在压痕A处光滑的区域,其中在测试期间(预定的时间段)过程中,压头尖端已施加其压力,使得层扁平。在该区域之外,可见锡层的稍微粗糙的表面的拓扑结构,如电镀。在光滑区域的边界处,看到材料已被挤出,使得产生山脊R。在该山脊处,已产生大的压力诱导的晶须(参见加粗箭头),其首先从压痕近似径向生长,随后在短行程后,已传播至与山脊近似平行的方向。

[0104] 为了检查产生压力诱导的晶须的倾向(趋势),随后使用SEM检查先前负载有压头达1周的样品,评价正形成的晶须。为了该分析,单个测定每一个晶须已达到的最大延伸(在山脊处从其起点测量)。该长度可明显小于晶须的总长度,因为由于弯曲,其可能保持在其起点的附近。为了测定该延伸,围绕晶须的起点画半圆C,同时触碰在该半圆内晶须的最远延伸。取该半圆的半径作为该单个晶须的缩短长度S。采用这种方式分析具有最大延伸的那五个晶须,对于缩短长度测定平均值 $S_{\text{平均}}$ 。

[0105] 对比实施例1,2:

采用常规的方式,通过预处理铜板,即,通过在碱性清洁剂中阴极清洁板,随后在酸性清洁剂中蚀刻板,最后在稀硫酸中活化它们,制备用于对比实施例的测试样品。

[0106] 已清洁的板随后提供有镍沉积并提供有在镍沉积上电镀的锡沉积,如在表1中显示的。为了该目的,在如在表2显示的条件下载电镀铜板。在下文中指示用于沉积单个层的电镀浴和条件。

[0107] 镍电镀(底层1或第一底层):

使用在标准条件下操作的常规Watts镍电镀浴,将纯镍施用于已清洁的铜板。使用DC电流实施电镀。得到的镍沉积的厚度如在表2中指示。

[0108] 锡脉冲电镀(锡层):

使用基于甲磺酸锡/甲磺酸组成的锡电镀浴,电镀锡。通过向板施用脉冲电流,得到锡层。脉冲电流为具有脉冲系列的单极性脉冲电流,该脉冲系列具有连续的相同脉冲周期,其包含阴极电流脉冲,接着零电流脉冲,并且在脉冲周期中没有任何其他脉冲部分。脉冲随时



间为矩形。阴极脉冲电流部分的脉冲持续时间和阴极峰值电流密度如在表2中指示。实现的锡沉积的厚度如在表2中指示。

[0109] 在电镀镍和锡层后,将已涂布的板在150℃下热处理1小时。随后将板在螺旋类型晶须夹具中夹紧,并在室温下负载0.3 Nm达1周。

[0110] 随后在SEM中通过检查板表面,通过评价五个最大晶须和通过测量它们的缩短长度S,测定晶须的形成。由五个最大晶须计算平均值,该平均值得到平均缩短长度 $S_{\text{平均}}$ 。该评价的结果在图3中显示,指示对于每一个样品的所有五个晶须的平均缩短长度 $S_{\text{平均}}$ 。对比实施例的结果在图3中指示为‘1’和‘2’。结果也在表1中汇总。

[0111] 本实施例3,4:

采用与在对比实施例1和2中使用的样品相同的方式制备根据本发明的测试样品。如在表1中显示的,已清洁的板随后提供有各种金属沉积。为了该目的,在如在表2中显示的条件再次电镀铜板。用于制备镍和锡沉积的电镀浴为在本文中前面参考对比实施例1和2描述的那些。下文指示用于制备镍/磷合金和银顶层的电镀浴和用于制备这些沉积的条件。

[0112] 镍/磷合金电镀(底层2):

在之前施用于铜板上的镍沉积(第一底层)上,电镀镍/磷合金作为第二底层(底层2)(实施例3,4)。镍/磷电镀浴为常规的电镀浴,其包括磷酸钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ )作为磷来源,以在沉积中包括磷。在浴中镍离子浓度为120 g/l,浴的pH为1.5,温度为65℃。使用DC电流实施电镀。镍沉积的厚度如在表2中指示。

[0113] 银顶层(顶层):

在实施例4的情况下,使用Atotech Deutschland GmbH的Argalux® NC mod电镀浴,在锡层上沉积银顶层。基于非氰化物组成该浴。pH为8.8,温度为20℃。使用DC电流实施电镀。银沉积的厚度如在表2中指示。

[0114] 在电镀锡层和银顶层(如果沉积银顶层)后,将已涂布的板在150℃下热处理1小时。随后将板在螺旋类型晶须夹具中夹紧,并在室温下负载0.3 Nm达1周。

[0115] 在SEM中,通过检查板表面,随后测定晶须的形成。对于每一个样品检查单个压力诱导的晶须的缩短长度S,如在对比实施例1和2中描述的计算平均缩短长度 $S_{\text{平均}}$ 。该评价的结果在图3中显示,其中本发明的实施例的结果指示为‘3’和‘4’。结果也在表1中汇总。

[0116] 将这些值与在对比实施例1,2中得到的相应的值进行比较。结果证明根据本发明的实施例3,4的平均缩短长度 $S_{\text{平均}}$ 显著小于对比实施例1,2的样品的 $S_{\text{平均}}$ 。这意味着使用脉冲电镀方法电沉积锡,与在电镀有锡层之前首先使用镍/磷合金电镀铜板一起,明显抑制压力诱导的晶须形成。尽管在仅锡层下电镀有镍的底层(对比实施例1,2)导致平均缩短长度 $S_{\text{平均}}$ 在20  $\mu\text{m}$ 至30  $\mu\text{m}$ 之间的压力诱导的晶须,但另外包括镍/磷合金底层得到显著降低晶须形成的趋势,至远低于20  $\mu\text{m}$ ,甚至至约10  $\mu\text{m}$ 。在锡层的顶部另外施用银顶层趋向于进一步优化防止压力诱导的晶须,以得到低于10  $\mu\text{m}$ 的缩短长度。

[0117] 对比实施例5:

如前面本文描述的预处理铜板,并且在如前面描述的条件下,如在表3中给出的,电镀有相应的金属沉积。在如在表4中显示的条件电镀铜板。得到的镍沉积的厚度如在表4中指示。对于锡电镀,阴极脉冲电流部分的脉冲持续时间和阴极峰值电流密度也在表4中指示。电镀液的组成和电镀条件如上文实施例1,2,3,4所描述。

[0118] 在制备沉积后,在螺旋类型晶须夹具中夹紧样品,并在室温下负载0.3 Nm达1周,没有任何热处理。

[0119] 随后如在对比实施例1和2中描述的测定晶须的形成。该评价的结果在图4中显示,在其中指示结果为‘5’。结果也在表3中显示。

[0120] 本发明的实施例6:

采用与在对比实施例5中使用的样品相同的方式制备根据本发明的测试样品。如在表3中显示的,已清洁的铜板提供有各种金属沉积。为了该目的,在如在表4中显示的条件下次电镀铜板。得到的镍、镍/磷合金和银沉积的厚度如在表4中指示。对于锡电镀,阴极脉冲电流部分的脉冲持续时间和阴极峰值电流密度也在表4中指示。用于制备镍、镍/磷合金、锡和银沉积的电镀浴以及用于制备这些沉积的条件如上文实施例1,2,3,4所描述。

[0121] 在制备沉积后,在螺旋类型晶须夹具中夹紧样品,并在室温下负载0.3 Nm达1周,没有任何热处理。

[0122] 随后如在对比实施例1和2中描述的测定晶须的形成。该评价的结果在图4中显示,在其中指示结果为‘6’。结果也在表3中显示。

[0123] 在本发明的实施例中根本没有形成晶须,而在对比实施例5的情况下,已形成 $S_{平均}$ 为约20  $\mu m$ 的晶须。

[0124] 对比实施例7A,7B:

如前面本文描述的预处理铜板的两个样品,并且在如前面描述的条件,如在表3中给出的,电镀有相应的金属沉积。在如在表4中显示的条件下次电镀铜板。得到的镍沉积的厚度如在表4中指示。阴极脉冲电流部分的脉冲持续时间和阴极峰值电流密度也如在表4中指示。电镀液的组成和电镀条件如上文实施例1,2,3,4所描述。

[0125] 在电镀镍和锡层后,将已涂布的样品在150℃下热处理1小时。随后,将板在螺旋类型晶须夹具中夹紧,并在室温下负载0.3 Nm达1周。随后如在对比实施例1和2中描述的测定晶须的形成。该评价的结果在图4中显示,在其中指示结果为‘7A,7B’。结果同样在表3中显示。

[0126] 本发明的实施例8,9:

各自采用与在对比实施例7A,7B中使用的样品相同的方式预处理铜板的两个样品。

[0127] 如在表3中显示的,已清洁的板随后提供有各种金属沉积。为了该目的,在如在表4中显示的条件下次电镀铜板。得到的镍、镍/磷合金和银沉积的厚度如在表4中指示。阴极脉冲电流部分的脉冲持续时间和阴极峰值电流密度也在表4中指示。用于制备镍、镍/磷合金、锡和银沉积的电镀浴以及用于制备这些沉积的条件如上文实施例1,2,3,4所描述。

[0128] 在制备沉积后,将已涂布的板在150℃下热处理1小时。随后,将板在螺旋类型晶须夹具中夹紧,并在室温下负载0.3 Nm达1周。随后如在对比实施例1和2中描述的测定晶须的形成。该评价的结果在图4中显示,在其中指示结果为‘8,9’。结果同样在表3中显示。

[0129] 结果证明,当比较对比实施例7A,7B的 $S_{平均}$ 与本发明的实施例8和9的 $S_{平均}$ (与约20  $\mu m$ 和以下相比,热处理: $S_{平均}$ 超过30  $\mu m$ )时,通过包括镍/磷合金底层,以及通过使用银顶层另外电镀锡层,可实现避免压力诱导的晶须形成的显著改进。

[0130] 对比实施例10:

如前面本文描述的预处理铜板的若干样品,并且采用与实施例7A,7B的样品相同的方式

式电镀有相应的金属沉积(对比实施例:镍沉积,锡沉积)。在如在表4中对于实施例7A,7B显示的条件电镀铜板。得到的镍沉积的厚度如在表4中指示。对于锡电镀,阴极脉冲电流部分的脉冲持续时间和阴极峰值电流密度也在表4中指示。电镀液的组成和电镀条件如上文实施例1,2,3,4所描述。

[0131] 样品的第一部分随后在150℃下热处理1小时,随后在87 %相对湿度的气氛中在55℃下等温储存4000小时。由于该储存,形成多个腐蚀诱导的晶须。如在实施例1和2中描述的,类似地评价这些晶须。

[0132] 包含金属沉积的这些样品的第二部分另外在含有烷基膦酸和非离子表面活性剂的含水液体中处理(后处理)。在该处理后,也将这些样品在150℃下热处理1小时,随后在87 %相对湿度条件下在55℃下等温储存4000小时。可显示这些经后处理的样品以低得多的量呈现腐蚀诱导的晶须,并且比起样品的第一部分,具有更小的缩短长度S。

[0133] 因此,结果证明使用含有烷基膦酸和非离子表面活性剂的含水液体处理锡层防止腐蚀诱导的晶须。

[0134] 包含金属沉积的这些样品的第三部分同样使用含有烷基膦酸和非离子表面活性剂的含水液体另外处理,在150℃下热处理1小时后,在螺旋类型晶须夹具中夹紧,并在室温下负载0.3 Nm达1周。

[0135] 在这种情况下,形成大量压力诱导的晶须。形成的压力诱导的晶须的量和尺寸与在图4中对于对比实施例7A,7B显示的相同。实际上,压力诱导的晶须的量和尺寸比在样品的第二部分的情况下形成的腐蚀诱导的晶须的量和尺寸大得多。

[0136] 因此,结果证明通过使用含有膦酸和表面活性剂的含水液体后处理样品,不能预防形成压力诱导的晶须,尽管该液体适合防止腐蚀诱导的晶须形成。

[0137] 对比实施例11:

如前面本文描述的预处理铜板的若干样品,并且在对比实施例1中描述的条件,电镀有仅锡沉积。对于锡电镀,阴极脉冲电流部分的脉冲持续时间和阴极峰值电流密度也如在表2中对于实施例1指示的。锡电镀液的组成如上文对于实施例1描述的。

[0138] 样品的第一部分随后在60 %相对湿度的气氛中在30℃下等温储存4000小时。由于该储存,形成多个通过在铜基材和锡层之间形成金属间化合物而诱导的晶须。如对于实施例1和2本文描述的,类似地评价这些晶须。

[0139] 包含锡沉积的这些样品的第二部分首先在150℃下热处理1小时,随后在60 %相对湿度的气氛中在30℃下等温储存4000小时。可显示这些经热处理的样品以低得多的量呈现通过形成金属间化合物诱导的晶须,并且比起样品的第一部分,具有更小的缩短长度S。

[0140] 因此,结果证明使用热量处理锡层防止通过形成金属间化合物诱导的晶须。

[0141] 包含锡沉积的这些样品的第三部分同样在150℃下另外热处理1小时,随后在螺旋类型晶须夹具中夹紧,并在室温下负载0.3 Nm达1周。

[0142] 在这种情况下,形成大量压力诱导的晶须。形成的压力诱导的晶须的量和尺寸比在样品的第二预处理的的情况下形成的通过形成金属间化合物诱导的晶须大得多。

[0143] 因此,结果证明通过热处理样品不能预防形成压力诱导的晶须,尽管热处理适合防止通过形成金属间化合物诱导的晶须。

[0144] 表1:

Ex.	底层1	底层2	锡层	顶层	$S_{平均}/[\mu m]$
1	Ni	./.	Sn	./.	23.9
2	Ni	./.	Sn	./.	26.2
3	Ni	NiP ( $\approx 12$ 重量% P)	Sn	./.	21.2
4	Ni	NiP ( $\approx 12$ 重量% P)	Sn	Ag	15.0

表2:

	底层 1	底层 2	锡层			顶层
Ex.	Ni 厚度 [ $\mu m$ ]	NiP 厚度 [ $\mu m$ ]	脉冲持续时间 (阴极/零电流)	阴极峰值 电流密度	Sn 厚度 [ $\mu m$ ]	Ag 厚度 [ $\mu m$ ]
1	1.5 $\mu m$	./.	1 秒/1 秒	30 A/dm <sup>2</sup>	3 $\mu m$	./.
2	1.5 $\mu m$	./.	0.5 秒/0.5 秒	30 A/dm <sup>2</sup>	3 $\mu m$	./.
3	1.4 $\mu m$	0.1 $\mu m$	1 秒/1 秒	30 A/dm <sup>2</sup>	3 $\mu m$	./.
4	1.4 $\mu m$	0.1 $\mu m$	1 秒/1 秒	30 A/dm <sup>2</sup>	3 $\mu m$	$\approx 0.1 \mu m$

表3:

Ex.	底层1	底层2	锡层	顶层	$S_{平均}/[\mu m]$
5	Ni	./.	Sn	./.	20.6
6	Ni	NiP ( $\approx 12$ 重量% P)	Sn	Ag	0
7A	Ni	./.	Sn	./.	31.2
7B	Ni	./.	Sn	./.	32.3
8	Ni	NiP ( $\approx 12$ 重量% P)	Sn	./.	21.1
9	Ni	NiP ( $\approx 12$ 重量% P)	Sn	Ag	13.4

表4:

	底层 1	底层 2	锡层			顶层
Ex.	Ni 厚度	NiP 厚度	脉冲持续时间 (阴极/零电流)	阴极峰值 电流密度	Sn 厚度	Ag 厚度 [ $\mu m$ ]
5	1.5 $\mu m$	./.	1 秒/1 秒	30 A/dm <sup>2</sup>	3 $\mu m$	./.
6	1.5 $\mu m$	0.1 $\mu m$	1 秒/1 秒	30 A/dm <sup>2</sup>	3 $\mu m$	0.1 $\mu m$
7A	1.5 $\mu m$	./.	1 秒/1 秒	30 A/dm <sup>2</sup>	3 $\mu m$	./.
7B	1.5 $\mu m$	./.	1 秒/1 秒	30 A/dm <sup>2</sup>	3 $\mu m$	./.
8	1.5 $\mu m$	0.1 $\mu m$	1 秒/1 秒	30 A/dm <sup>2</sup>	3 $\mu m$	./.
9	1.5 $\mu m$	0.1 $\mu m$	1 秒/1 秒	30 A/dm <sup>2</sup>	3 $\mu m$	0.1 $\mu m$

“Ex.”指实施例，“./.”指未沉积。

[0145] 本发明的实施例12与对比实施例13:

各自采用与在对比实施例7A,7B中使用的样品相同的方式预处理铜板的两个样品。

[0146] 如表5中显示的,经预处理的板随后提供有各种金属沉积。为了该目的,在如在表6中显示的条件下再次电镀铜板。在根据本发明的实施例12中,通过单极性脉冲电镀沉积锡层。在对比实施例13中,通过使用直流电沉积锡层。得到的镍、镍/磷合金和锡沉积的厚度如在表6中指示。阴极脉冲电流部分的脉冲持续时间、阴极峰值电流密度和直流电的电流密度也在表6中指示。实施例12的平均电流密度为15 A/dm<sup>2</sup>,因此相应于实施例13的直流电密

度。用于制备镍、镍/磷合金和锡沉积的电镀浴以及用于制备这些沉积的条件如上文实施例1,2,3,4所描述。

[0147] 在电镀锡层之后,将已涂布的板在150℃下热处理1小时。随后,将板在螺旋类型晶须夹具中夹紧,并在室温下负载0.3 Nm达1周。如在对比实施例1和2中描述的随后评价晶须的形成。结果在表5中显示。

[0148] 结果证明当比较对比实施例13的 $S_{\text{平均}}$ 与根据本发明的实施例12的 $S_{\text{平均}}$ 时,通过脉冲电镀代替使用直流电来实施锡沉积,可实现避免压力诱导的晶须形成的显著改进。

[0149] 本发明的实施例14与对比实施例15:

各自采用与在对比实施例7A,7B中使用的样品相同的方式预处理铜板的两个样品。

[0150] 如表5中显示的,经预处理的板随后提供有各种金属沉积。为了该目的,在如在表6中显示的条件再次电镀铜板。在根据本发明的实施例14中,通过单极性脉冲电镀沉积锡层。在对比实施例15中,通过使用直流电沉积锡层。得到的镍、镍/磷合金、锡和银沉积的厚度如在表6中指示。阴极脉冲电流部分的脉冲持续时间、阴极峰值电流密度和直流电的电流密度也在表6中指示。实施例14的平均电流密度为15 A/dm<sup>2</sup>,因此相应于实施例15的直流电密度。用于制备镍、镍/磷合金、锡和银沉积的电镀浴以及用于制备这些沉积的条件如上文实施例1,2,3,4所描述。

[0151] 在制备沉积后,将已涂布的板在150℃下热处理1小时。随后,将板在螺旋类型晶须夹具中夹紧,并在室温下负载0.3 Nm达1周。如在对比实施例1和2中描述的随后评价晶须的形成。结果同样在表5中显示。

[0152] 结果证明当比较对比实施例15的 $S_{\text{平均}}$ 与根据本发明的实施例14的 $S_{\text{平均}}$ 时,通过脉冲电镀代替使用直流电来实施锡沉积,可实现避免压力诱导的晶须形成的显著改进。当比较实施例12的 $S_{\text{平均}}$ 与本发明的实施例14的 $S_{\text{平均}}$ 时,通过使用银顶层另外电镀锡层,可得到避免压力诱导的晶须的进一步改进。

[0153] 表5:

Ex.		底层1	底层2	锡层	顶层	$S_{\text{平均}}/[\mu\text{m}]$
12	本发明	Ni	NiP ( $\approx 12$ 重量% P)	Sn	./.	21.2
13	对比	Ni	NiP ( $\approx 12$ 重量% P)	Sn	./.	24.9
14	本发明	Ni	NiP ( $\approx 12$ 重量% P)	Sn	Ag	13.4
15	对比	Ni	NiP ( $\approx 12$ 重量% P)	Sn	Ag	27.2

表6:

Ex.	底层1	底层2	锡层	锡层脉冲电镀		锡层	顶层
	Ni 厚度	NiP 厚度	直流 电流密度	脉冲持续时间 (阴极/零电流)	阴极峰值 电流密度	Sn 厚度	Ag 厚度 [ $\mu\text{m}$ ]
12	1.5 $\mu\text{m}$	0.1 $\mu\text{m}$	---	1 秒/1 秒	30 A/dm <sup>2</sup>	3 $\mu\text{m}$	./.
13	1.5 $\mu\text{m}$	0.1 $\mu\text{m}$	15 A/dm <sup>2</sup>	---	---	3 $\mu\text{m}$	./.
14	1.5 $\mu\text{m}$	0.1 $\mu\text{m}$	---	1 秒/1 秒	30 A/dm <sup>2</sup>	3 $\mu\text{m}$	0.1 $\mu\text{m}$
15	1.5 $\mu\text{m}$	0.1 $\mu\text{m}$	15 A/dm <sup>2</sup>	---	---	3 $\mu\text{m}$	0.1 $\mu\text{m}$

“Ex.”指实施例,“./.”指未沉积,“---”指未施用。

[0154] 实施例16A,16B,17A,17B:

如前面本文描述的预处理铜板的若干样品,并且采用与实施例8的样品相同的方式电镀有相应的金属沉积(镍沉积、镍/磷合金沉积、锡沉积)。在如在表7中显示的条件下载电镀铜板。脉冲持续时间变化;对于所有实施例,平均电流密度为15 A/dm<sup>2</sup>。得到的镍、镍/磷和锡沉积的厚度如在表7中指示。对于锡电镀,阴极脉冲电流部分的脉冲持续时间和阴极峰值电流密度也在表7中指示。电镀液的组成和电镀条件如上文实施例1,2,3,4所描述。

[0155] 在电镀锡层后,将已涂布的板在150℃下热处理1小时。随后将板在螺旋类型晶须夹具中夹紧,并在室温下负载0.3 Nm达1周。由于该处理,形成多个压力诱导的晶须。如在实施例1和2中描述的,类似地评价这些晶须。

[0156] 结果证明根据本发明的实施例16A和16B的平均缩短长度S<sub>平均</sub>与实施例3和实施例8的范围相同。与此相反,对比实施例17A和17B的平均缩短长度S<sub>平均</sub>显著更高;实施例17A的S<sub>平均</sub>高约65%,实施例17B的S<sub>平均</sub>高约85%。

[0157] 表7:

Ex.		底层 1	底层 2	锡层		
		Ni 厚度	NiP 厚度 (≈12 重量% P)	脉冲持续时间 (阴极/零电流)	阴极峰值 电流密度	Sn 厚度
16A	本发明	1.5 μm	0.1 μm	1 秒/1 秒	30 A/dm <sup>2</sup>	3 μm
16B	本发明	1.5 μm	0.1 μm	0.5 秒/0.5 秒	30 A/dm <sup>2</sup>	3 μm
17A	对比	1.5 μm	0.1 μm	60 毫秒/40 毫秒	16.7 A/dm <sup>2</sup>	3 μm
17B	对比	1.5 μm	0.1 μm	90 毫秒/10 毫秒	25 A/dm <sup>2</sup>	3 μm

“Ex.”指实施例。

[0158] 参考符号

10	螺旋类型晶须夹具
11	基板
12	固定结构
13	引导元件
14	引入开口
15	固定架
16	螺纹孔
17	螺纹螺栓
18	压头的正面
20	压头
21	压头尖端
A	光滑区域，压痕
C	半圆
P	板样品
R	山脊
S	缩短长度
$S_{\text{平均}}$	平均缩短长度
Sn	锡层

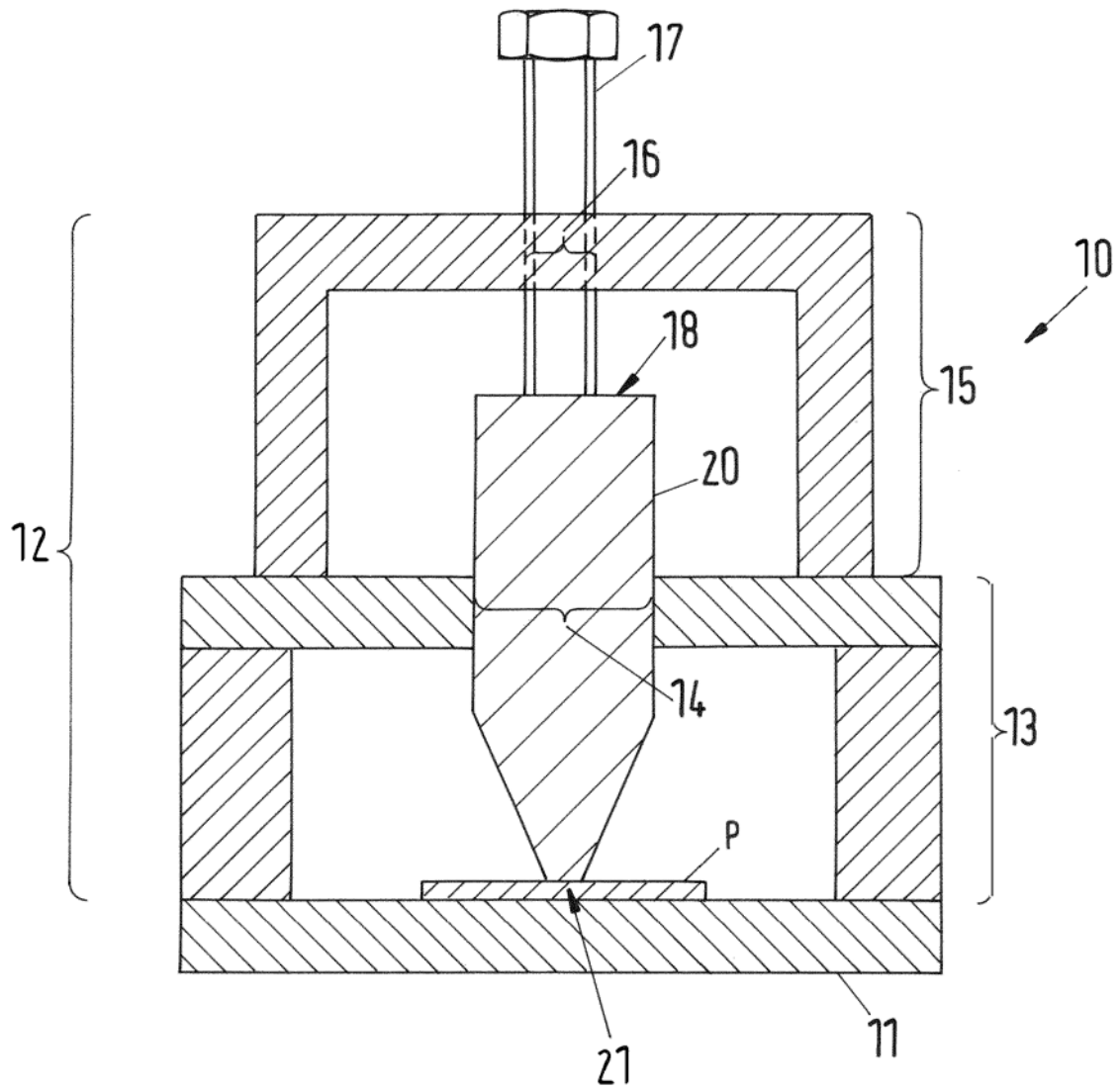


图 1



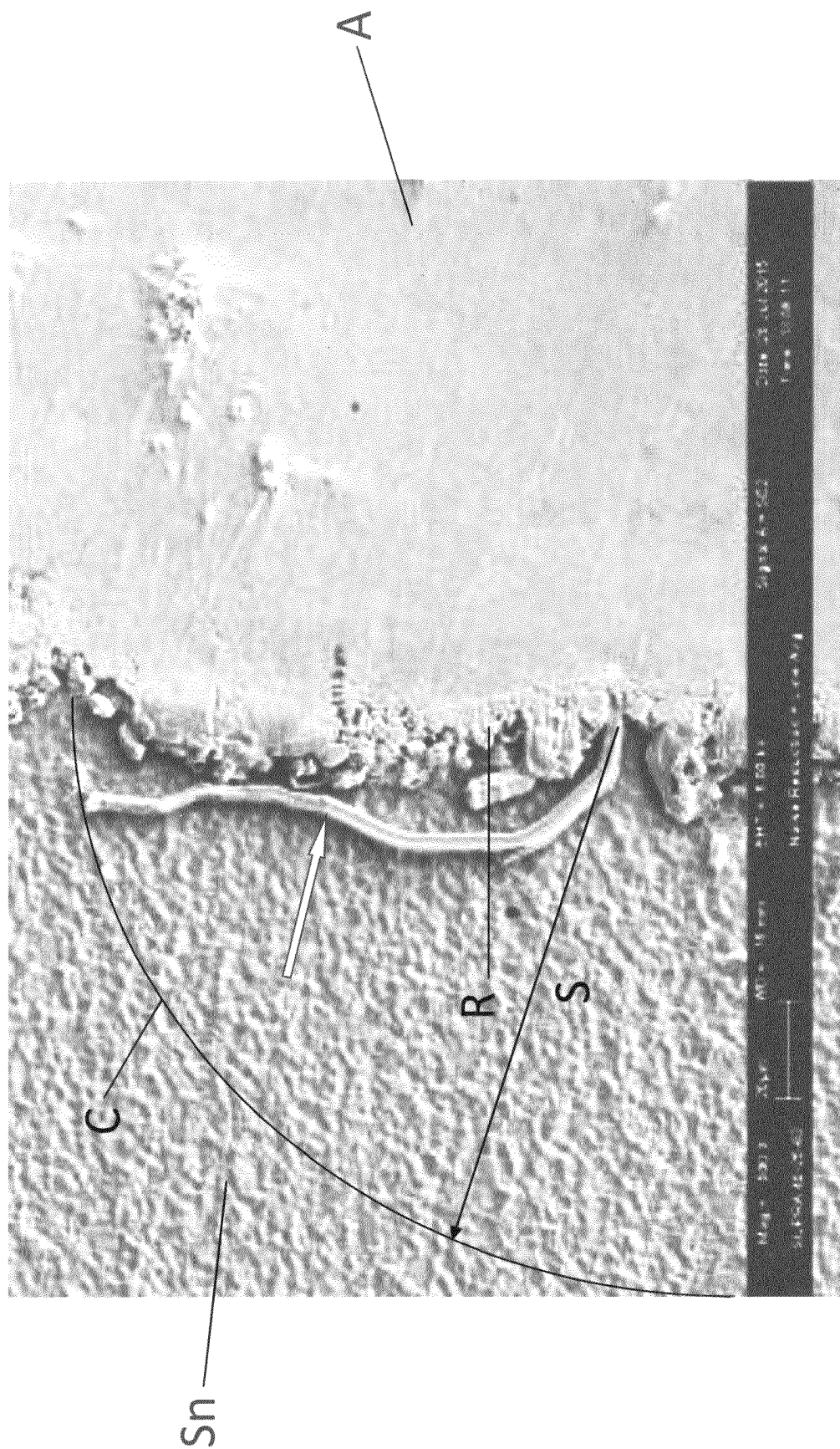


图 2

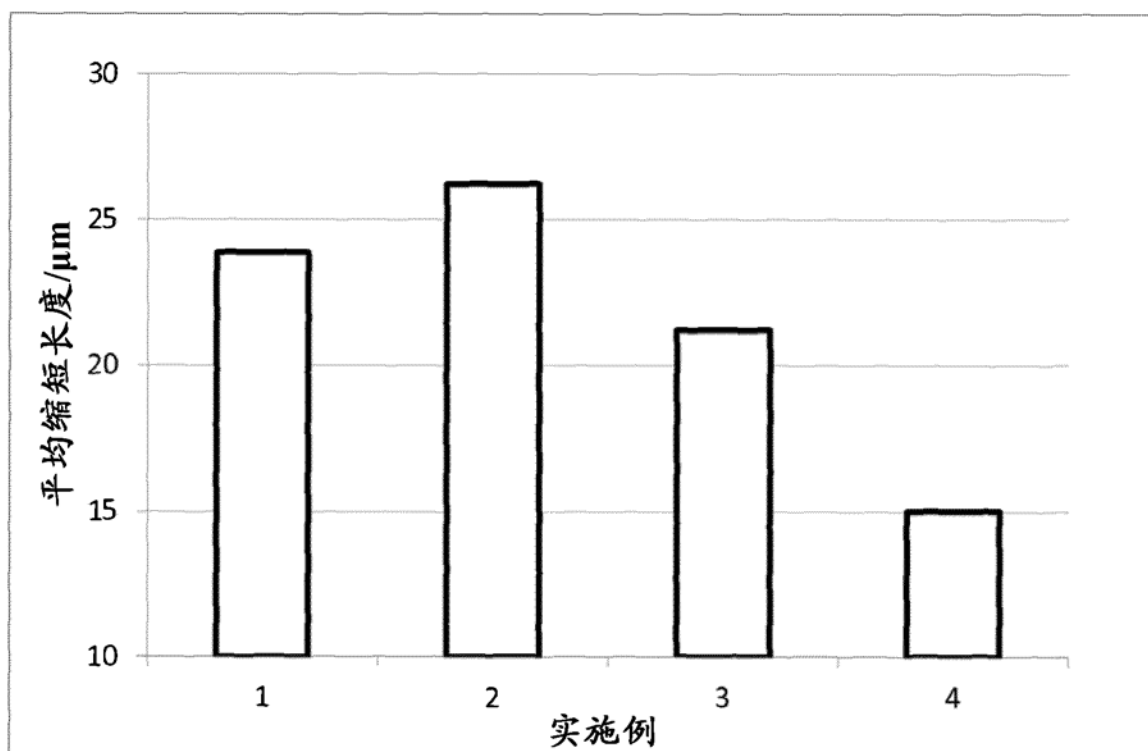


图 3

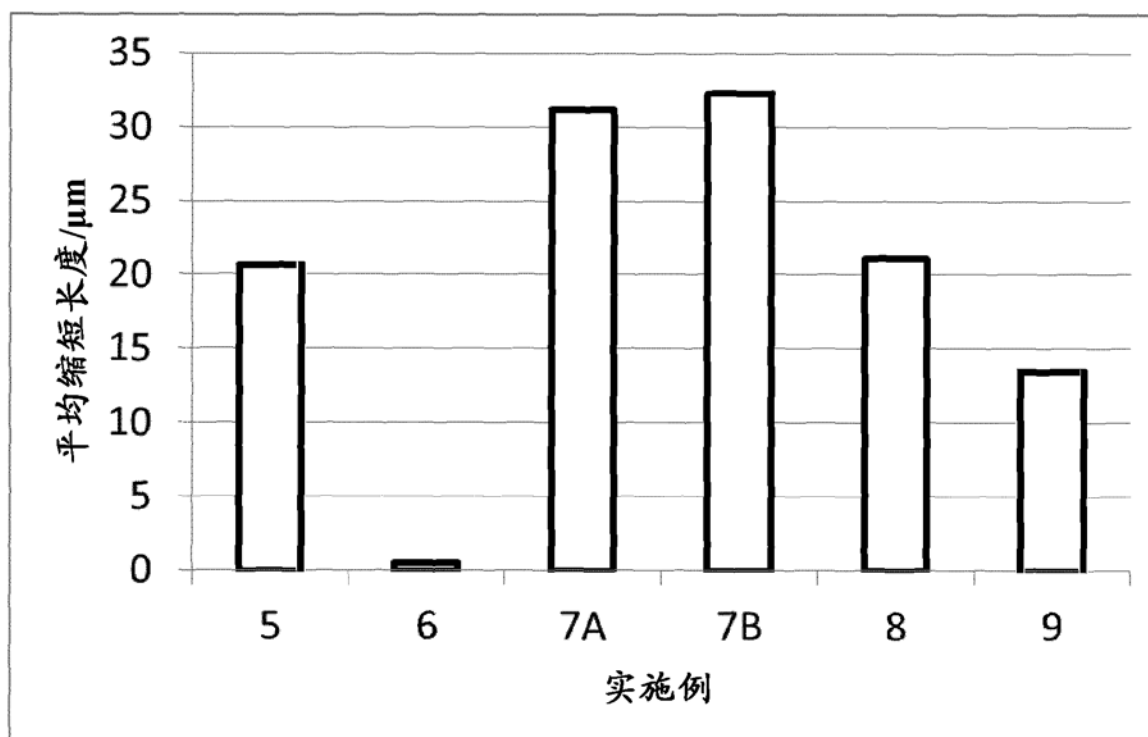


图 4