



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01100096.1

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1165639C

[22] 申请日 2001.1.10 [21] 申请号 01100096.1  
 [30] 优先权  
 [32] 2000.1.17 [33] JP [31] 010288/2000  
 [71] 专利权人 日本麦克德米德株式会社  
 地址 日本国神奈川県  
 [72] 发明人 田村隆昭 角田京子  
 审查员 马秀芳

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所  
 代理人 刘激扬

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 锡 - 铟合金电镀液及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种用于取代锡/铅合金的无氰锡/铟合金电镀液及其制备方法。锡/铟合金电镀液为一种用于锡/铟合金电镀的弱碱性水溶液，它是通过以下过程制备的，添加作为金属盐的偏锡(IV)酸盐、有机磺酸的三价铟盐，再加入一种螯合剂，用苛性碱将水溶液的 pH 值调节至 7~11。

1. 一种不含氰化物的锡/铟合金电镀液的制备方法，该方法包括：将一种螯合剂加至一种水溶液中，所述水溶液包含作为金属盐的偏锡(IV)酸盐、有机磺酸的三价铟盐，用苛性碱将水溶液的 pH 值调节至 7~11。

2. 一种在底物上镀锡/铟的方法，该方法包括：

a. 使底物接触电镀液，所述电镀液包括：

(1) 锡(IV)以偏锡酸根形式存在的四价锡盐；

(2) 有机磺酸的三价铟盐；

(3) 螯合剂；和

(4) 碱源；及

b. 在底物上加一个电势，使之成为阴极，从而使锡/铟镀在所述电极上；

其中，所述电镀液为无氰电镀液，其 pH 值在 7~11 范围内。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其中所述螯合剂选自于一个含有柠檬酸、酒石酸、葡糖酸、庚酸、苹果酸和抗坏血酸的锂、钠或钾盐，及其混合物的试剂组，其中电镀液中的螯合剂的总浓度为 20~500g/L。

4. 根据权利要求 2 所述的方法，其中所述碱源选自于含氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾的试剂组，其中电镀液中的碱的总浓度为 8~400g/L。

5. 根据权利要求 2 所述的方法，另外包括有机磺酸。

6. 根据权利要求 3 所述的方法，另外包括有机磺酸。

7. 根据权利要求 4 所述的方法，另外包括有机磺酸。

8. 锡/铜合金电镀液包括:

- a. 锡(IV)以偏锡酸根形式存在的四价锡盐;
- b. 有机磺酸的三价铜盐;
- c. 螯合剂; 和
- d. 碱源;

其中, 所述电镀液为无氰电镀液, 其 pH 值在 7~11 范围内。

9. 根据权利要求 8 所述的电镀液, 其中所述螯合剂选自于柠檬酸、酒石酸、葡糖酸、庚酸、苹果酸和抗坏血酸的锂、钠或钾盐, 及其混合物的试剂组, 其中电镀液中的螯合剂的总浓度为 20~500g/L。

10. 根据权利要求 8 所述的电镀液, 其中所述碱源选自于含氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾的试剂组, 其中电镀液中的碱的总浓度为 8~400g/L。

11. 根据权利要求 8 所述的电镀液, 另外包括有机磺酸。

## 锡-铟合金电镀液及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种锡/铟合金电镀液及其制备方法。

### 背景技术

土壤和地下水的污染近年来已成为人们关注的话题，这种污染是因从用于废家用电器的锡/铅合金中经酸雨洗脱铅引起的。这是因为，锡/铅合金广泛用于装配电子元件。因而，人们寄希望于开发出**不含铅的装配焊接合金或焊接电镀**。作为一种不会引起上述问题的电镀方法，**锡/铟合金电镀被认为是有希望的**。迄今，锡/铟合金电镀被用来进行低熔点电镀，在许多常规的锡/铟合金电镀方法中，铟的含量为**40~60wt%**。例如，在下述文献中公开了作为铟合金电镀液的“**铟-锡合金电镀**”溶液，其中，铟含量大约为**50wt%**，酒石酸钾钠用作螯合剂：**金属表面修饰(Metal Surface Finishing)(日文)** 16卷，6期，246~250页(1965)。

在“**金属表面修饰(Metal Surface Finishing)(日文)**” 15卷，8期，283~288页(1964)中公开了“**铟-锡合金电镀**”，但是，其中采用氰化物和碱金属氰化物作为基本组份。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种无氰的锡/铜合金电镀液，其能够在宽范围的电流密度下形成具有优异光滑性和亮度的锡/铜合金电镀膜，并能在工业化生产中应用。

经过深入研究，本发明的发明人发现，下述不含氰化物的电镀液可在宽电流密度范围内提供一种均匀的电镀膜。基于此发现，完成了本发明。

本发明涉及一种锡/铜合金无氰电镀液，其包含一种水溶液，所述水溶液包含偏锡(IV)酸盐、有机磺酸的三价铜盐、一种螯合剂和苛性碱，pH 值为 7~11。

在优选的实施例 1 中，本发明涉及上述的锡/铜合金电镀液，其中，螯合剂为选自下述的至少一种：柠檬酸、酒石酸、葡糖酸、庚酸、苹果酸和抗坏血酸的锂、钠和钾盐，螯合剂的总浓度为 20~500g/L。

在优选的实施例 2 中，本发明涉及上述的锡/铜合金电镀液，其中，用来作为 pH 值调节剂的苛性碱为选自下述中的至少一种：氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾，其总浓度为 8~400g/L。

在优选的实施例 3 中，本发明涉及上述的锡/铜合金电镀液，其包含 0~300g/L 的有机磺酸。

#### 具体实施方式

以下更详细地说明本发明的锡/铜合金电镀液。

用作本发明电镀液第一种基本组份的金属盐为偏锡(IV)酸盐，如偏锡(IV)酸的锂、钠或钾盐，有机磺酸的三价铜盐，如三价铜

的锂、钠或钾盐。有机磺酸优选烷磺酸，如甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸和 2-丙磺酸、丁磺酸、2-丁磺酸、戊磺酸、己磺酸和癸磺酸。一种或多种这些有机磺酸可用作三价锡盐。

在本发明的电镀液中用作第二种基本组份的螯合剂可采用选自下述中的一种或多种：柠檬酸、酒石酸、葡糖酸、庚酸、苹果酸和抗坏血酸的锂、钠和钾盐。

螯合剂与锡和锡形成螯合键，用来优先沉淀锡和锡，并用于防止沉积阻碍现象，以及用于使锡和锡以所需的沉积比例进行沉积。螯合剂在电镀液中的浓度为 20~500g/L。

在本发明的电镀液中用作第三种基本组份的苛性碱为锂，钠，钾的氢氧化物。将至少一种苛性碱加至电镀液中，加入的浓度为 8~400g/L，优选 50~150g/L。苛性碱作为 pH 调节剂加入。有必要调节电镀液的 pH 值在 7~11 范围内，优选 pH 在 8~10 范围内。

采用本发明的锡/锡合金电镀液的工作条件如下：适宜的电密度范围为 0.1~30A/dm<sup>2</sup>，适宜的溶液温度范围为 10~60℃。使用本发明的电镀液可以形成均匀和光滑的锡/锡合金电镀膜，电镀可在比采用相同类型的常规电镀液高的电流密度下进行，从而改善了电镀效率，其中一个原因就是电镀液不包含氟化物。

按照本发明的不含氟化物的锡/锡合金电镀液，可在宽电流密度范围内形成具有优异光滑性和宏观均镀能力的锡/锡合金电镀膜。因此，本发明的锡/锡合金电镀液适宜在工业化生产中应用。

通过下述实施例进一步详细说明本发明，但这些实施例并非对本发明范围的限定。在每一实施例中的电镀外观通过赫尔电池实验进行评价。

#### 实施例 1 和比较例 1

制备一种电镀液(pH 9)，其包含 27g/L 的偏锡酸钾( $\text{Sn}^{4+}$ )、3g/L 的甲磺酸铟( $\text{In}^{3+}$ )、100g/L 的甲磺酸、150g/L 的葡糖酸和 100g/L 作为 pH 调节剂的氢氧化钾。采用这种电镀液，在 2A 的电流下电镀 5 分钟。以比较的方式来评价形成的电镀膜的外观。作为比较，制备一种用硫酸铟代替甲磺酸铟的电镀液，采用罗谢尔盐作为螯合剂，不用甲磺酸。然后，采用这种比较用电镀液，在与如上相同的条件下进行赫尔电池实验。表 1 列出了基于赫尔电池实验的评价结果。

#### 实施例 2~12 和比较例 2

分别制备包含一种水溶液和各种螯合剂的电镀液，如实施例 1，所述水溶液包含偏锡酸钾或钠(含四价锡的盐)和甲磺酸的三价铟盐。然后，在电流密度为 2A 下进行赫尔电池实验 5 分钟。为了进行比较，在比较列 1 中，制备一种采用柠檬酸钠代替罗谢尔盐的电镀液，然后在与如上相同的条件下用这种比较电镀液进行赫尔电池实验。表 1 列出了基于赫尔电池实验的评价结果。

表 1

组份(g/L)	实施例												比较例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2
偏锡酸钾( $\text{Sn}^{4+}$ )	27	27	27	-	-	-	27	27	27	-	-	-	27	-
偏锡酸钠( $\text{Sn}^{4+}$ )	-	-	-	27	27	27	-	-	-	27	27	27	-	27
甲磺酸铟( $\text{In}^{3+}$ )	3	3	3	3	3	3	6	6	6	6	6	6	-	-
硫酸铟( $\text{In}^{3+}$ )	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	3
甲磺酸	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-	-
葡萄糖	150	-	-	150	-	-	150	-	-	150	-	-	-	-
庚酸	-	150	-	-	150	-	-	-	-	-	150	-	-	-
抗坏血酸	-	-	150	-	-	150	-	-	150	-	-	150	-	-
罗谢尔盐	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	300	-
柠檬酸钠	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	300
KOH	100	100	100	-	-	-	100	100	100	-	-	-	-	-
NaOH	-	-	-	70	70	70	-	-	-	70	70	70	-	-
赫尔电池外观														
高电流部分	○	△	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	×	×
中电流部分	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
低电流部分	○	○	○	○	△	△	○	○	○	○	△	△	×	×

赫尔电池外观 ○: 均匀、光滑; △: 均匀、粗糙; ×: 不均匀、粗糙

按照本发明，如以上结果所示，可以获得在从高至低的电流部分下均具有均匀且光滑外观的锡/铟合金电镀膜。与此相对照，比较例的锡/铟合金电镀膜则不均匀并具有粗糙的颗粒物，反映出抑制了铟的共沉积。进而，在阳极侧形成了钝态膜。