



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102758228 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 28

(21) 申请号 201210243504. 7 3.
(22) 申请日 2012. 07. 13 US 2457152 A , 1948. 12. 28, 实施例 22.
(73) 专利权人 深圳市华傲创表面技术有限公司 审查员 张晓丹
地址 518119 广东省深圳市龙岗区葵涌街道
第三工业区 14 栋
(72) 发明人 刘迪
(74) 专利代理机构 深圳中一专利商标事务所
44237
代理人 张全文
(51) Int. Cl.
C25D 3/32(2006. 01)
(56) 对比文件
CN 101922026 A , 2010. 12. 22, 说明书
[0009]-[0013], 实施例 1-2.
CN 102162113 A , 2011. 08. 24, 实施例 8.
CN 102418123 A , 2012. 04. 18, 权利要求

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种磺酸型半光亮纯锡电镀液

(57) 摘要

本发明公开了一种磺酸型半光亮纯锡电镀液。该磺酸型半光亮纯锡电镀液包括如下配方组分: 烷基磺酸 60 ~ 150g/L、烷基磺酸亚锡 150 ~ 280g/L、光亮剂 0. 1 ~ 10g/L、稳定剂 0. 5 ~ 10g/L、润湿剂 1. 0 ~ 20g/L、晶粒细化剂 0. 1 ~ 6g/L。本发明公开的磺酸型半光亮纯锡电镀液采用烷基磺酸亚锡为主盐, 并与其他组分协同作用, 使得锡电镀液中各组分分散性好, 有效的避免了亚锡离子的水解和光亮剂等组分的氧化, 保证了该半光亮纯锡电镀液清亮透明, 稳定性高, 相容性好, 通用性强, 安全、环保, 镀液电流效率高, 镀速快, 获得的纯锡镀层结晶细致, 哑光度均匀, 性能优良。

1. 一种磺酸型半光亮纯锡电镀液,包括如下配方组分:

烷基磺酸	60 ~ 150 g/L
烷基磺酸亚锡	150 ~ 280 g/L
光亮剂	0.1 ~ 10 g/L
稳定剂	0.5 ~ 10 g/L
润湿剂	1.0 ~ 20 g/L
晶粒细化剂	0.1 ~ 6 g/L;

所述光亮剂为 β -萘酚乙氧基化物,所述稳定剂为对苯二酚。

2. 根据权利要求 1 所述的磺酸型半光亮纯锡电镀液,其特征在于:所述烷基磺酸亚锡含量为 180 ~ 230g/L。

3. 根据权利要求 1 所述的磺酸型半光亮纯锡电镀液,其特征在于:所述光亮剂 2 ~ 6g/L。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 任一所述的磺酸型半光亮纯锡电镀液,其特征在于:所述烷基磺酸亚锡为甲基磺酸亚锡或 / 和乙基磺酸亚锡。

5. 根据权利要求 1 ~ 3 任一所述的磺酸型半光亮纯锡电镀液,其特征在于:所述润湿剂为壬基酚聚氧乙烯醚 NP 系列。

6. 根据权利要求 5 所述的磺酸型半光亮纯锡电镀液,其特征在于:所述润湿剂为 NP-12。

7. 根据权利要求 1 ~ 3 任一所述的磺酸型半光亮纯锡电镀液,其特征在于:所述晶粒细化剂为椰子油脂肪醇聚氧乙烯醚。

8. 根据权利要求 1 ~ 3 任一所述的磺酸型半光亮纯锡电镀液,其特征在于:所述烷基磺酸为甲基磺酸或 / 和乙基磺酸。

一种磺酸型半光亮纯锡电镀液

技术领域

[0001] 本发明属于表面处理技术领域,具体的涉及一种磺酸型半光亮纯锡电镀液。

背景技术

[0002] 锡镀层稳定性好,耐腐蚀、抗变色能力强,镀层无毒、柔软,有很好的可焊性和延展性,因此在工业上有广泛的应用。为了防止操作或使用人员眼睛疲劳,现在流行采用低反光或无反光的镀层和表面装饰工艺。与光亮镀锡不同,这类镀锡称为半光亮镀锡,或哑光镀锡工艺,其所得镀层被称为半光亮锡或哑锡、雾锡。半光亮镀锡添加剂单一简单,镀液容易管理,能细化镀层结晶,提高分散能力,但不使镀层产生光亮。这种工艺有利于提高镀层附着力和致密性,同时在装配流水线上减少了光反射污染。在集成电路、印制线路版、电子元器件上都有广泛应用。以前为达到半光亮镀层的效果,多采用锡铅合金镀层。随着越来越高的环保要求,铅的使用受到更加严格的限制,因而半光亮镀纯锡工艺必将成为主要的选择。

[0003] 相对于已日臻成熟的电镀光亮纯锡技术,关于半光亮镀纯锡的工艺和文献并不多见。目前用于半光亮纯锡工艺的主要为硫酸盐型镀液酸性镀锡工艺,即在以硫酸和硫酸亚锡为基本镀液的成分中加入哑光镀锡添加剂,其主要特点镀液电流效率高,操作简便,但镀层易于长晶须,镀层的内应力难于控制,镀液稳定性较差,需要经常处理。最近国内公开了一种基于硫酸体系的半光亮酸性镀锡液,其特点是各添加剂用量大大减少,降低了成本;但是添加剂组分过多,镀液不易控制,稳定性未能改善。用于半光亮纯锡工艺除硫酸盐型镀液酸性镀锡工艺外也有甲基磺酸体系和氟硼酸体系镀锡等。氟硼酸盐镀锡液成本比硫酸盐镀液高,还存在着氟化物的污染等缺点,目前几乎不被使用。甲基磺酸体系以其沉积速率高,废水容易处理等优点而被应用到连续电镀生产中,但是当前应用的大多数镀液的分散能力差、二价锡易水解。最近国内公开了一种基于磺酸体系的半光亮纯锡电镀液,其特点是在弱酸范围下操作, pH 值为 0.5 - 6.5 之间;镀液稳定性及镀层性能良好,但存在由于操作温度及电流密度低而导致的镀速相对较低的缺陷。

[0004] 因此,有必要加强对半光亮纯锡电镀液及其工艺的研究,研制出一种稳定高效的电镀液,以满足实际应用和市场需求。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术的上述不足,提供一种分散能力强、稳定、高效、所得纯锡镀层性能优异的磺酸型半光亮纯锡电镀液。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明的技术方案如下:

[0007] 一种磺酸型半光亮纯锡电镀液,包括如下配方组分:

[0008]

烷基磺酸	60 ~ 150 g/L
烷基磺酸亚锡	150 ~ 280 g/L
光亮剂	0.1 ~ 10 g/L
润湿剂	1.0 ~ 20 g/L
晶粒细化剂	0.1 ~ 6 g/L
稳定剂	0.5 ~ 10 g/L。

[0009] 本发明磺酸型半光亮纯锡电镀液采用烷基磺酸亚锡为主盐,在光亮剂、稳定剂、烷基磺酸、润湿剂、晶粒细化剂等组分的协同作用下,使该锡电镀液具有以下有益效果:

[0010] 1. 不含氟硼酸盐和铅、铋、铈等重金属,也不含甲醛和易燃物,电镀后的废弃液处理成本低,对环境无污染,安全、环保;

[0011] 2. 该磺酸型半光亮纯锡电镀液中各组分分散性好,通过各组分的协调作用,有效的避免了亚锡离子的水解和光亮剂等组分的氧化,保证了该磺酸型半光亮纯锡电镀液清亮透明,稳定性高,有效克服了现有酸性镀锡工艺所采用的锡电镀液中存在的不足;

[0012] 3. 该磺酸型半光亮纯锡电镀液相容性好,通用性强;

[0013] 4. 将该磺酸型半光亮纯锡电镀液进行电镀时,沉积速度快,生产效率高,而且从高区到低区宽广的电流密度范围内,均可获得外观一致的半光亮纯锡镀层,且锡电镀层中结晶细致,锡电镀层均匀,且其具有优异的耐蚀性、抗变色剂和可焊性,特别适用电子电器的接插件、端子、以及 IC 和半导体分立器件的滚、挂镀哑光纯锡镀层等电子电镀工业领域。

具体实施方式

[0014] 为了使本发明要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0015] 本发明实施例提供一种分散能力强、稳定高效、所得纯锡镀层性能优异的磺酸型半光亮纯锡电镀液。该磺酸型半光亮纯锡电镀液包括如下配方组分:

[0016]

烷基磺酸	60 ~ 150 g/L
烷基磺酸亚锡	150 ~ 280 g/L
光亮剂	0.1 ~ 10 g/L
润湿剂	1.0 ~ 20 g/L
晶粒细化剂	0.1 ~ 6 g/L
稳定剂	0.5 ~ 10 g/L。

[0017] 这样,上述实施例磺酸型半光亮纯锡电镀液采用烷基磺酸亚锡为主盐,在光亮剂、稳定剂、烷基磺酸、润湿剂、晶粒细化剂等组分的协同作用下,磺酸型半光亮纯锡电镀液中

各组分分散性好,通过各组分的协调作用,有效的避免了亚锡离子的水解和光亮剂等组分的氧化,保证了该磺酸型半光亮纯锡电镀液清亮透明,稳定性高,有效克服了现有酸性镀锡工艺所采用的锡电镀液中存在的不足。同时,该磺酸型半光亮纯锡电镀液相容性好,通用性强。另外,该磺酸型半光亮纯锡电镀液不含氟硼酸盐和铅,也不含甲醛和易燃物,电镀后的废弃液处理成本低,对环境无污染,安全、环保。将该磺酸型半光亮纯锡电镀液进行哑锡电镀时,沉积速度快,生产效率高,而且从高区到低区宽广的电流密度范围内如 $10 \sim 100\text{A}/\text{dm}^2$, 均可获得外观一致的半光亮纯锡镀层,且锡电镀层中结晶细致,锡电镀层均匀,且其具有优异的耐蚀性、抗变色剂和可焊性,特别适用电子电器的接插件、端子、以及 IC 和半导体分立器件的滚、挂镀哑光纯锡镀层等电子电镀工业领域。

[0018] 具体地,上述半光亮纯锡电镀液配方的实施例中,烷基磺酸组分为磺酸型半光亮纯锡电镀液提供酸性环境,起到溶剂和电解质的作用。发明人在研究中发现,该烷基磺酸组分的浓度和种类对磺酸型半光亮纯锡电镀液的稳定性和导电性有重要影响。因此,当烷基磺酸浓度为 $60 \sim 150\text{g}/\text{L}$ 时,烷基磺酸优选为甲基磺酸、乙基磺酸中一种或两种复配时,该烷基磺酸能使得其他组分充分的溶解,所配制的磺酸型半光亮纯锡电镀液的稳定性能最好,导电性更强。

[0019] 上述烷基磺酸亚锡优选为甲基磺酸亚锡或 / 和乙基磺酸亚锡,其含量优选为 $180 \sim 230\text{g}/\text{L}$ 。该优选的烷基磺酸亚锡能更好的电离出亚锡离子,在电镀时,还能稳定磺酸型半光亮纯锡电镀液中的亚锡离子含量的稳定,降低电镀时对烷基磺酸亚锡组分补充的频率。同时进一步提高镀层均匀性,并使得镀层具有优良的可焊性和延展性。另外,在电镀过程中,由于随着电镀的进行,亚锡离子的含量会随之降低,因此,需要根据情况适当补充该烷基磺酸亚锡组分,保证该磺酸型半光亮纯锡电镀液中的亚锡离子浓度。

[0020] 上述光亮剂优选为一种 β -萘酚乙氧基化物,如 BASF 公司的 LugalvanBNO-12,其优选含量为 $2 \sim 6\text{g}/\text{L}$ 。对现有的锡电镀液而言,光亮剂可以使锡镀层光亮。本领域常用的光亮添加剂一般是由醛、酚之类的有机物和增溶的表面活性剂等组成。但是发明人在研究中发现,该类现有的光亮添加剂含量太多会降低阴极电流效率,同时过多的光亮添加剂在镀液中的氧化又会加速镀锡液的浑浊。发明人优选的 β -萘酚乙氧基化物光亮剂,特别是 BNO-12 和优选含量能有效的克服现有光亮剂存在的不足,保证上述实施例磺酸型半光亮纯锡电镀液在电镀时保持很高的阴极电流效率,且防止高电流区烧焦,增加深镀能力;同时避免其自身的氧化,保证该磺酸型半光亮纯锡电镀液的清亮透明。而且,该优选含量和种类的光亮剂与烷基磺酸亚锡主盐体系协同作用,还能获得均匀一致的半光亮纯锡镀层。

[0021] 上述稳定剂优选为对苯二酚,优选含量为 $0.8 \sim 3\text{g}/\text{L}$ 。对锡电镀液来说,稳定剂能使得各组分分散均匀,保证该电镀液的稳定性,现有的稳定剂主要是络合剂、抗氧剂和还原剂的混合物,如异烟酸、硫酸亚铁等,但是该类现有的稳定剂不能很好的防止上述实施例磺酸型半光亮纯锡电镀液中的烷基磺酸亚锡的亚锡离子水解,这样会导致本实施例中的烷基磺酸亚锡电离出的亚锡离子因水解而导致电镀液呈乳状浑浊。因此,该优选的对苯二酚稳定剂在保证上述实施例磺酸型半光亮纯锡电镀液中各组分分散均匀的基础上,还能有效的防止亚锡离子水解,保证该电镀液的清亮透明。在具体地电镀过程中,稳定剂会随镀液的带出而需要及时补充,才能保持酸性光亮镀锡溶液的稳定性。

[0022] 上述润湿剂优选为壬基酚聚氧乙烯醚 NP 系列,如 NP-10 至 NP-20 等非离子型表面

活性剂,其中,润湿剂优选为 NP-12,优选含量为 1.5~6.0g/L。该润湿剂在该磺酸型半光亮纯锡电镀液中起到光亮剂等组分的溶剂和载体的作用,从而保证了电镀液稳定性和清亮透明,提高了电镀液的阴极电流效率。

[0023] 上述晶粒细化剂优选为椰子油脂肪醇聚氧乙烯醚,如 Clariant 公司生产的 GENAPOL C-050,优选含量为 0.5~3.0g/L。该优选的椰子油脂肪醇聚氧乙烯醚,特别是 GENAPOL C-050 能提高该磺酸型半光亮纯锡电镀液各组分的分散能力,使得锡层中晶粒细化,锡层均匀,从而保证纯锡镀层均匀的哑光度和优良的性能。

[0024] 应用本发明实施例磺酸型半光亮纯锡电镀液配制步骤为:在烷基磺酸的水溶液中依次加入光亮剂、润湿剂、晶粒细化剂和稳定剂至完全溶解,然后加入烷基磺酸亚锡,使得各组分混合均匀。另外,在镀液开缸前,优选先采用 10% 甲基磺酸滤洗镀槽、过滤泵、阳极和阳极袋,然后用水冲洗,再用去离子水彻底清洗干净。

[0025] 为了对本发明进行进一步详细说明,优选了一些实例如下:

[0026] 实施例 1

[0027] 一种磺酸型半光亮纯锡电镀液,包括如下配方组分:

[0028]

甲基磺酸	100 g/L
甲基磺酸亚锡	200 g/L
光亮剂 BNO-12	2.0 g/L
润湿剂 NP-12	2.0 g/L
晶粒细化剂 GENAPOLC-050	1.0 g/L
稳定剂对苯二酚	2.0 g/L。

[0029] 该磺酸型半光亮纯锡电镀液的开缸:

[0030] 1. 用 10% 甲基磺酸滤洗镀槽、过滤泵、阳极和阳极袋,然后用水冲洗,再用去离子水彻底清洗干净;加入去离子水至槽体积的 25%;

[0031] 2. 一边搅拌一边加入所需烷基磺酸;

[0032] 3. 一边搅拌一边依次加入光亮剂、润湿剂、晶粒细化剂和稳定剂至完全溶解;

[0033] 4. 一边搅拌一边加入甲基磺酸亚锡;

[0034] 5. 加去离子水至最终体积。

[0035] 将上述开缸的磺酸型半光亮纯锡电镀液依照电镀操作方法在铜片上电镀 2 分钟,电镀条件为电流密度 $10\text{A}/\text{dm}^2$,温度 $40 \sim 45^\circ\text{C}$ 。结果在铜片上镀上 10.5um 呈均匀哑光的纯锡镀层。

[0036] 实施例 2

[0037] 一种磺酸型半光亮纯锡电镀液,包括如下配方组分:

[0038]

甲基磺酸	60 g/L
------	--------

[0039]

甲基磺酸亚锡	180g/L
光亮剂 BNO-12	10 g/L
润湿剂 NP-12	1.0 g/L
晶粒细化剂 GENAPOLC-050	6.0 g/L
稳定剂对苯二酚	10 g/L。

[0040] 该磺酸型半光亮纯锡电镀液的开缸方法参照实施例 1。

[0041] 将上述开缸的磺酸型半光亮纯锡电镀液依照电镀操作方法在铜片上电镀 1 分钟，电镀条件为电流密度 $30\text{A}/\text{dm}^2$ ，温度 $40 \sim 45^\circ\text{C}$ 。结果在铜片上镀上 $15\mu\text{m}$ 的呈均匀哑光的纯锡镀层。

[0042] 实施例 3

[0043] 一种磺酸型半光亮纯锡电镀液，包括如下配方组分：

[0044]

甲基磺酸	150g/L
甲基磺酸亚锡	230g/L
光亮剂 BNO-12	0.1 g/L
润湿剂 NP-12	10 g/L
晶粒细化剂 GENAPOLC-050	3.0 g/L
稳定剂对苯二酚	0.5 g/L。

[0045] 该磺酸型半光亮纯锡电镀液的开缸方法参照实施例 1。

[0046] 将上述开缸的磺酸型半光亮纯锡电镀液依照电镀操作方法在铜片上电镀 0.5 分钟，电镀条件为电流密度 $50\text{A}/\text{dm}^2$ ，温度 $40 \sim 45^\circ\text{C}$ 。结果在铜片上镀上 $13.5\mu\text{m}$ 的呈均匀哑光的纯锡镀层。

[0047] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。