



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109628934 B

(45) 授权公告日 2021.04.16

(21) 申请号 201811594499.8

(22) 申请日 2018.12.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109628934 A

(43) 申请公布日 2019.04.16

(66) 本国优先权数据
201811000175.7 2018.08.30 CN

(73) 专利权人 上海昕沐化学科技有限公司
地址 201699 上海市松江区谷阳北路1470
弄1号322室-1

(72) 发明人 章磊

(74) 专利代理机构 上海宏京知识产权代理事务
所(普通合伙) 31297
代理人 邓文武

(51) Int.Cl.

G23F 1/30 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 108425115 A, 2018.08.21

CN 108118341 A, 2018.06.05

CN 105714298 A, 2016.06.29

CN 106884167 A, 2017.06.23

KR 100990655 B1, 2010.10.29

审查员 刘德全

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

环保型褪锡液及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种环保型褪锡液及其制备方法,环保型褪锡药水按体积浓度包括以下组分:浓硫酸50~300g/L,双氧水1~20g/L,锡离子络合剂5~30g/L,双氧水加速剂0.5~50g/L,双氧水稳定剂1~20g/L,铜面缓蚀剂0.1~5g/L,其余量为水。将浓硫酸慢慢加入水中,使其互溶然后冷却至常温后,依次加入铜面缓蚀剂、锡离子络合剂、双氧水加速剂、双氧水稳定剂、双氧水,搅拌至完全溶解后用水定容,即可得环保型褪锡液。本发明中的环保型褪锡液可有效褪除锡和锡铜合金层,且在反应过程中不产生有害气体,不腐蚀金属铜层,不生成淤泥沉淀,反应过程产生的废液处理简单,有利于金属锡的回收利用。

1. 一种环保型褪锡液,其特征在于,所述环保型褪锡药水按体积浓度包括以下组分:

浓硫酸50~300g/L,

双氧水1~20g/L,

锡离子络合剂5~30g/L,

双氧水加速剂0.5~50g/L,

双氧水稳定剂1~20g/L,

铜面缓蚀剂0.1~5g/L,

其余量为水;

其中,所述锡离子络合剂为甲基磺酸和氨基磺酸中的一种或两种,所述双氧水加速剂为环戊胺、环己胺、哌啶、哌嗪、吡咯和四氢吡咯中的一种。

2. 如权利要求1所述的环保型褪锡液,其特征在于,所述浓硫酸的质量浓度为98%。

3. 如权利要求1所述的环保型褪锡液,其特征在于,所述双氧水的质量浓度为35%。

4. 如权利要求1所述的环保型褪锡液,其特征在于,所述双氧水稳定剂为乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇单丁醚、乙二醇苯醚、甘油和正丁醇中的一种。

5. 如权利要求1所述的一种环保型褪锡液,其特征在于,所述铜面缓蚀剂为咪唑、2-甲基咪唑、苯并三氮唑和甲基苯并三氮唑中的一种。

6. 一种制备权利要求1-5任一项所述的环保型褪锡液的方法,其特征在于,包括如下步骤:将浓硫酸慢慢加入水中,使其互溶然后冷却至常温后,依次加入铜面缓蚀剂、锡离子络合剂、双氧水加速剂、双氧水稳定剂、双氧水,搅拌至完全溶解后,用水定容,即可得环保型褪锡液。

环保型褪锡液及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属镀层的褪除技术领域,尤其涉及一种环保型褪锡液及其制备方法。

背景技术

[0002] 印制电路板(英文名为Printed Circuit Board,简称PCB)是以绝缘和导体材料为媒介,承载电子元器件,实现整机功能的重要电子部件。在印制电路板的制造工艺中,PCB金属线路铜表面需要电镀金属锡作为保护层,未被锡保护的非线路铜层则经过碱性蚀刻工艺去除,再用褪锡药水褪除锡保护层,得到最终的PCB线路图形。

[0003] 根据所含主要成分的不同,应用于PCB行业的褪锡药水可分为氟化物型、硝酸型和硝酸-有机磺酸型三种类型。由于氟化物具有很强的毒性、废液处理困难,且会腐蚀PCB绝缘层,氟化物型褪锡药水已基本被淘汰。目前PCB行业应用较广泛为硝酸型和硝酸-有机磺酸型的褪锡药水

[0004] 硝酸型褪锡药水主要由强腐蚀性的硝酸、缓蚀剂、表面活性剂和稳定剂等组成,其硝酸含量一般在20%~50%,具有褪锡速度快,褪锡容量高及铜面光亮等特点。但硝酸型褪锡药水存在很多缺陷,已不能满足PCB制造企业对环境指标和经济指标日益严格的要求。具体而言,硝酸会在褪锡过程还原成 NO_2 , NO 等氮氧化物气体,对环境和现场操作人员带来很大危害;此外高浓度的硝酸在反应过程中放热量大,使褪锡液温度升高,溶液中的二价锡离子易生成白色的偏锡酸沉淀,堵塞设备喷嘴,影响工艺稳定性。

[0005] 硝酸-有机磺酸型褪锡药水是在硝酸型褪锡药水配方的基础上加入了有机磺酸。如公开号为US4957653的美国专利公开了一种硝酸-甲基磺酸体系褪锡药水,主要由20~50含量的质量浓度为70%甲基磺酸和3%~6%含量的九水合硝酸铁组成;公开号为CN106048612B的中国专利公开了一种褪锡液,包括5g/L~100g/L的硝酸,70g/L~640g/L的甲基磺酸和氨基磺酸中的至少一种,10g/L~15g/L的稳定剂和0.5g/L~25g/L的抗氧化剂等。以上专利公开的硝酸-有机磺酸型褪锡药水,均可以在满足PCB褪锡工艺要求的同时,降低硝酸含量(一般低于15%),由此减少褪锡药水对设备和环境的危害,但由于有机磺酸的加入,也增加了褪锡药水的使用成本。

[0006] 随着电子工业的蓬勃发展,PCB制造企业对环保指标和经济指标的要求越来越严格。无论是硝酸型褪锡药水,还是硝酸-有机磺酸型褪锡药水,由于产生的废液中含有残留的硝酸及副产物亚硝酸等化合物,对人体健康和生态环境的危害非常大,已难以满足PCB企业绿色生产的环保要求。公开号为CN105714298A的中国专利公开了一种硫酸-铁盐体系的褪锡剂,以浓硫酸和硫酸铁为主要组分,虽然避免使用硝酸,但其中的 Fe^{3+} 容易与基材铜反应,生成 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} ,故生产时须严格控制反应时间,否则会出现腐蚀铜层的现象,难以满足褪锡工艺要求。此外在酸性条件下 Fe^{3+} 的存在,增加了褪锡废液处理的难度,不利于金属锡的回收利用。

发明内容

[0007] 本发明的目的就是针对现有技术的不足,提出一种环保型褪锡液及其制备方法,可有效褪除锡和锡铜合金层,且在反应过程中不产生有害气体,不腐蚀金属铜层,不生成淤泥沉淀,反应过程产生的废液处理简单,有利于金属锡的回收利用。

[0008] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0009] 本发明的第一方面,提供一种环保型褪锡液,所述环保型褪锡药水按体积浓度包括以下组分:

[0010] 浓硫酸50~300g/L,

[0011] 双氧水1~20g/L,

[0012] 锡离子络合剂5~30g/L,

[0013] 双氧水加速剂0.5~50g/L,

[0014] 双氧水稳定剂1~20g/L,

[0015] 铜面缓蚀剂0.1~5g/L,

[0016] 其余量为水。

[0017] 在上述的环保型褪锡液中,所述浓硫酸的质量浓度为98%,所述浓硫酸的作用是溶解锡的氧化物,形成可溶性的硫酸盐。

[0018] 在上述的环保型褪锡液中,所述双氧水的质量浓度为35%,所述双氧水的作用是在酸性条件下将金属锡氧化成氧化亚锡或氧化锡,溶解在褪锡液中。

[0019] 在上述的环保型褪锡液中,所述锡离子络合剂为甲基磺酸和氨基磺酸中的一种或两种,所述锡离子络合剂的作用是络合二价锡离子,防止生成偏锡酸的沉淀。

[0020] 在上述的环保型褪锡液中,所述双氧水加速剂为环戊胺、环己胺、哌啶、哌嗪、吡咯和四氢吡咯中的一种,所述双氧水加速剂的作用是加速双氧水对金属锡的氧化反应,促进锡层的褪除。

[0021] 在上述的环保型褪锡液中,所述双氧水稳定剂为乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇单丁醚、乙二醇苯醚、甘油和正丁醇中的一种,所述双氧水稳定剂的作用是降低双氧水在氧化金属锡反应以外的分解。

[0022] 在上述的环保型褪锡液中,所述铜面缓蚀剂为咪唑、2-甲基咪唑、苯并三氮唑和甲基苯并三氮唑中的一种,所述铜面缓蚀剂的作用是抑制褪锡药水对铜面的腐蚀,从而保护铜层并维持铜面光亮。

[0023] 本发明的第二方面,提供上述环保型褪锡液的制备方法,其步骤如下:将浓硫酸慢慢加入水中,使其互溶然后冷却至常温后,依次加入铜面缓蚀剂、锡离子络合剂、双氧水加速剂、双氧水稳定剂、双氧水,搅拌至完全溶解后用水定容,即可得环保型褪锡液。

[0024] 与现有技术相比,本发明实现的有益效果:

[0025] 1、本发明提出的环保型褪锡液,褪除锡和锡铜合金层的速度快,且在反应过程中不产生有害气体,不腐蚀金属铜层,保证铜面光亮。

[0026] 2、本发明提出的环保型褪锡液不含硝酸和金属离子,解决了传统褪锡废液中氨氮含量高,处理和排放困难的问题。

[0027] 3、本发明提出的环保型褪锡液中锡离子容量高,可达到100g/L以上,不生成淤泥沉淀,可采用直接电解的方法,回收金属锡。

[0028] 4、本发明提出的环保型褪锡液制备方法简单,便于实现工业化。

具体实施方式

[0029] 下面,用实施例来进一步说明本发明内容,但本发明的保护范围并不仅限于实施例。对本领域的技术人员在不背离本发明精神和保护范围的情况下做出的其它的变化和修改,仍包括在本发明保护范围之内。

[0030] 以下实施例中制备的环保型褪锡液褪的评估方法为:(1)使用5厘米×5厘米表面电镀锡(厚度为6微米)的覆铜板,在1升烧杯中用制备的褪锡药水浸泡,试验温度为40℃,浸泡过程打气搅拌,测试褪锡时间,并观察褪锡后覆铜板面铜面状况;(2)使用5厘米×5厘米的电镀铜板,在1升烧杯中用制备的褪锡药水浸泡,试验温度控制在30℃,浸泡过程打气搅拌,测试蚀铜速度;(3)褪锡药水持续褪锡至锡离子浓度大于100g/L后,观察褪锡药水澄清状况,确认是否有沉淀产生;(4)当褪锡药水持续褪锡至锡离子浓度大于100g/L后,在1升聚丙烯材质的实验槽中以钛板为阳极,覆铜板为阴极,电流密度为5ASD下进行直接电解实验,观察阴极沉积回收金属锡状况。

[0031] 实施例1

[0032] 一种环保型褪锡液,各组分含量如下:浓硫酸100g/L,双氧水10g/L,氨基磺酸10g/L,环己胺5g/L,乙二醇单丁醚2g/L,苯并三氮唑0.5g/L,余量为水。

[0033] 上述环保型褪锡液的制备方法为:首先将浓硫酸与水互溶,待温度冷却至常温后,依次加入苯并三氮唑、氨基磺酸、环己胺和乙二醇单丁醚,最后加入双氧水,搅拌至完全溶解后用水定容至1升。

[0034] 上述环保型褪锡液评估结果如下:(1)5厘米×5厘米覆铜板表面电镀锡层在褪锡药水中1分钟内完全被剥离,露出均匀光亮的铜面,反应过程中无可见气体和气味产生;(2)5厘米×5厘米的电镀铜板在褪锡药水中蚀铜速度为0.8μm/分钟,满足PCB褪锡工序要求;(3)褪锡药水持续褪锡至锡离子浓度102g/L,工作液始终澄清,无沉淀产生;(4)褪锡药水持续褪锡至锡离子102g/L后,在1升聚丙烯材质的实验槽中以钛板为阳极,覆铜板为阴极,电流密度为5ASD下进行直接电解实验,可见阴极有灰白色金属锡沉积。

[0035] 实施例2

[0036] 一种环保型褪锡液,各组分含量如下:浓硫酸50g/L,双氧水30g/L,70%浓度甲基磺酸20g/L,环戊胺1g/L,乙二醇苯醚2g/L,甲基苯并三氮唑1g/L,余量为水。

[0037] 上述环保型褪锡液的制备方法为:首先将浓硫酸与水互溶,待温度冷却至常温后,依次加入甲基苯并三氮唑、70%浓度甲基磺酸、环戊胺和乙二醇苯醚,最后加入双氧水,搅拌至完全溶解后用水定容至1升。

[0038] 上述环保型褪锡液评估结果如下:(1)5厘米×5厘米覆铜板表面电镀锡层在褪锡药水中1分钟内完全被剥离,露出均匀光亮的铜面,反应过程中无可见气体和气味产生;(2)5厘米×5厘米的电镀铜板在褪锡药水中蚀铜速度为0.9μm/分钟,满足PCB褪锡工序要求;(3)褪锡药水持续褪锡至锡离子浓度103g/L,工作液始终澄清,无沉淀产生;(4)褪锡药水持续褪锡至锡离子103g/L后,在1升聚丙烯材质的实验槽中以钛板为阳极,覆铜板为阴极,电流密度为5ASD下进行直接电解实验,可见阴极有灰白色金属锡沉积。

[0039] 实施例3

[0040] 一种环保型褪锡液,各组分含量如下:浓硫酸300g/L,双氧水5g/L,氨基磺酸50g/L,哌啶5g/L,乙二醇单乙醚2g/L,咪唑5g/L,余量为水。

[0041] 上述环保型褪锡液的制备方法为:首先将浓硫酸与水互溶,待温度冷却至常温后,依次加入咪唑、氨基磺酸、哌啶和乙二醇单乙醚,最后加入双氧水,搅拌至完全溶解后用水定容至1升。

[0042] 上述环保型褪锡液评估结果如下:(1) 5厘米×5厘米覆铜板表面电镀锡层在褪锡药水中1分钟内完全被剥离,露出均匀光亮的铜面,反应过程中无可见气体和气味产生;(2) 5厘米×5厘米的电镀铜板在褪锡药水中蚀铜速度为1.0 μm /分钟,满足PCB褪锡工序要求;(3) 褪锡药水持续褪锡至锡离子浓度105g/L,工作液始终澄清,无沉淀产生;(4) 褪锡药水持续褪锡至锡离子105g/L后,在1升聚丙烯材质的实验槽中以钛板为阳极,覆铜板为阴极,电流密度为5ASD下进行直接电解实验,可见阴极有灰白色金属锡沉积。

[0043] 实施例4

[0044] 一种环保型褪锡液,各组分含量如下:浓硫酸200g/L,双氧水15g/L,氨基磺酸40g/L,吡咯10g/L,甘油5g/L,2-甲基咪唑2g/L,余量为水。

[0045] 上述环保型褪锡液的制备方法为:首先将浓硫酸与水互溶,待温度冷却至常温后,依次加入2-甲基咪唑、氨基磺酸、吡咯和甘油,最后加入双氧水,搅拌至完全溶解后用水定容至1升。

[0046] 上述环保型褪锡液评估结果如下:(1) 5厘米×5厘米覆铜板表面电镀锡层在褪锡药水中1分钟内完全被剥离,露出均匀光亮的铜面,反应过程中无可见气体和气味产生;(2) 5厘米×5厘米的电镀铜板在褪锡药水中蚀铜速度为0.9 μm /分钟,满足PCB褪锡工序要求;(3) 褪锡药水持续褪锡至锡离子浓度110g/L,工作液始终澄清,无沉淀产生;(4) 褪锡药水持续褪锡至锡离子110g/L后,在1升聚丙烯材质的实验槽中以钛板为阳极,覆铜板为阴极,电流密度为5ASD下进行直接电解实验,可见阴极有灰白色金属锡沉积。

[0047] 实施例5

[0048] 一种环保型褪锡液,各组分含量如下:浓硫酸250g/L,双氧水20g/L,氨基磺酸40g/L,四氢吡咯5g/L,正丁醇10g/L,苯并三氮唑5g/L,余量为水。

[0049] 上述环保型褪锡液的制备方法为:首先将浓硫酸与水互溶,待温度冷却至常温后,依次加入苯并三氮唑、氨基磺酸、四氢吡咯和正丁醇,最后加入双氧水,搅拌至完全溶解后用水定容至1升。

[0050] 上述环保型褪锡液评估结果如下:(1) 5厘米×5厘米覆铜板表面电镀锡层在褪锡药水中1分钟内完全被剥离,露出均匀光亮的铜面,反应过程中无可见气体和气味产生;(2) 5厘米×5厘米的电镀铜板在褪锡药水中蚀铜速度为1.0 μm /分钟,满足PCB褪锡工序要求;(3) 褪锡药水持续褪锡至锡离子浓度105g/L,工作液始终澄清,无沉淀产生;(4) 褪锡药水持续褪锡至锡离子105g/L后,在1升聚丙烯材质的实验槽中以钛板为阳极,覆铜板为阴极,电流密度为5ASD下进行直接电解实验,可见阴极有灰白色金属锡沉积。

[0051] 上述的具体实施方式只是示例性的,是为了更好地使本领域技术人员能够理解本专利,不能理解为是对本专利包括范围的限制;只要是根据本专利所揭示精神的所作的任何等同变更或修饰,均落入本专利包括的范围。