

文章编号: 1001-3849(2003)01-0039-03

# 置换型化学镀银液

王丽丽 编译

(南京得实发展集团, 江苏 南京 210018)

**摘要:** 概述了含有可溶性银化合物, 有两个单硫醚基的水溶性含硫有机物等组成的置换型化学镀银液, 该镀液具有良好的稳定性, 可以获得附着性和电性能等优良的化学镀银层, 适用于印制板等电子部件的铜图形上置换镀银。

**关键词:** 置换型化学镀银; 可焊性; 含硫有机物

**中图分类号:** TG153.16 **文献标识码:** E

## Displacement Type Silver Electroless Plating Bath

Translated and Compiled by WANG Li-li

### 1 前言

印制板等电子部件通常在化学镀镍-磷合金以后化学镀金, 以便获得可焊性的表面精饰镀层。然而这种表面精饰处理工序多, 容易产生废水处理和工艺管理等问题, 还使用成本较高的金, 因此人们希望采用没有毒性和废水处理问题的无氰置换型化学镀银(以下称置换镀银)工艺来取代化学镀镍-磷/金工艺。曾经有含有银离子、氨基酸、聚羧酸、表面活性剂等组成的置换镀银液的专利报道, 但是只能获得 0.5 $\mu$ m 以下的较薄镀银层, 镀层附着性随着析出速度的提高或者镀层厚度的增加而下降, 镀液稳定性不良, 长时间放置时容易产生沉淀。鉴于上述状况, 本文就镀液稳定性良好, 且可获得镀层性能优良的置换镀银液加以叙述。

### 2 工艺概述

置换镀银液中含有可溶性银化合物, 有两个单硫醚基的水溶性含硫有机物、无机酸或者有机酸、硫

脲类化合物和添加剂等组成。

可溶性银化合物有  $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{AgCl}$ 、 $\text{Ag-NO}_3$  和甲基磺酸银等无机酸或者有机酸银盐, 最好使用与调整 pH 所用酸的阴离子部分相同的银盐, 以便防止镀液中积累过多的阴离子, 它们可以单独或者混合使用。可溶性银化合物质量浓度为 0.01~20 g/L, 最好为 0.05~10 g/L, 低于 0.01 g/L, 则会降低析出速度; 如果银化合物质量浓度高于 20 g/L, 则因镀液带出损失而不经济。

镀液中加入有两个单硫醚基的水溶性含硫有机物旨在提高置换镀银液的稳定性, 获得外观和附着性良好的置换镀银层。含硫有机物的结构式为:  $\text{X-R}_1-\text{S}-\text{R}_2-\text{S}-\text{R}_3-\text{Y}$ , 式中,  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  表示碳原子数为 1~8 的直链或者支链的烷撑基, X 和 Y 表示羟基、羧基、磺酸基、氨基、膦酸基、巯基等, 它们是 1, 2-双(2-羟乙基硫)乙烷, 2, 2'-(乙撑二硫)二乙烷硫醇, 1, 4-双(2-羟乙基硫)丁烷, 3, 3'-(丙撑二硫)二丙酸以及它们的碱金属盐和铵盐等。水溶性含硫有机物质量浓度为 0.5~150 g/L, 最好为 1~100 g/L。

收稿日期: 2002-04-08

作者简介: 王丽丽(1944-), 女, 江苏南京人, 南京得实发展集团工程师。

如果低于 0.5 g/L,则难以保持镀液的长期稳定性;如果含硫有机物质量浓度高于 150 g/L,则因镀液带出损失而不经济。

镀液中加入无机酸或者有机酸旨在获得  $\text{pH} < 7$  的酸性镀液,有助于保持镀液的稳定性。适宜的有机酸有甲烷磺酸、乙烷磺酸、丙烷磺酸、2-丙烷磺酸、氯丙基磺酸、2-羟乙基-1-磺酸、2-羟丙基-1-磺酸、对甲苯磺酸、对苯酚磺酸等有机磺酸;酒石酸、苹果酸、柠檬酸、琥珀酸、葡萄糖酸等有机羧酸。适宜的无机酸有  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HBF}_4$  等。它们可以单独和混合使用。酸的质量浓度为 200 g/L 以下,最好为 150 g/L 以下。上述酸中以  $\text{HBF}_4$ 、甲烷磺酸、对甲苯磺酸、对苯酚磺酸、酒石酸、柠檬酸和葡萄糖酸为佳,其质量浓度为 5~200 g/L,最好为 10~150 g/L。如果需要调节镀液  $\text{pH}$ ,可以采用  $\text{KOH}$  和  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  等。

镀液中硫脲类化合物旨在提高镀层析出速度,获得较厚的置换镀银层,但不会损坏基体与镀银层的附着性。适宜的硫脲类化合物有硫脲、1,3-二甲基硫脲、三甲基硫脲、四甲基硫脲、二乙基硫脲、 $\text{N}, \text{N}'$ -二异丙基硫脲、乙基硫脲、1,3-二苯基硫脲和氨基硫脲等。硫脲类化合物质量浓度为 1~150 g/L,最好为 5~100 g/L。

镀液中还添加了  $\text{pH}$  缓冲剂、表面活性剂、防银变色剂等添加剂,旨在进一步改善镀液乃至镀层性能。适宜的  $\text{pH}$  缓冲剂有  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、磷酸、磷化氢酸、磷酸、2-磷酸、三聚磷酸、乙酸、柠檬酸、酒石酸等的钠盐、钾盐、铵盐或者  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  等。 $\text{pH}$  缓冲剂质量浓度为 1~100 g/L,最好为 10~50 g/L。适宜的表面活性剂有阳离子、阴离子、两性或非离子表面活性剂,其中以聚烷氧基壬酚、聚烷氧基  $\alpha$ - $(\beta)$ -萘酚等非离子表面活性剂为佳。表面活性剂质量浓度为 0.01~40 g/L,最好为 0.05~10 g/L。适宜的防银变色剂有苯并三氮唑等三氮唑衍生物。防银变色剂质量浓度为 0.01~50 g/L,最好为 0.05~10 g/L。

置换镀银液作业温度为 10~80°C。时间为 1~30 min。最好搅拌镀液。采用把镀件浸渍于搅拌镀液中的浸渍法,或者把镀液喷淋到镀件上的喷淋法。适用的镀件物品有铜和铜合金、锌、铁、镍等的板状或者粉状物品,尤其适用于具有阻焊剂的铜和铜合金、镍和镍合金等的印制板置换镀银,不但不会损伤阻焊剂,而且还可以析出外观和附着性优良的置换镀

银层。

### 3 置换镀银液配方和性能评估

例 1	$\text{AgCH}_3\text{SO}_3$ (以 $\text{Ag}^+$ 计)	10 g/L
	甲烷磺酸	100 g/L
	1,4-双(2-羟乙基硫)乙烷	25 g/L
	$\text{pH}$	0.5
	$\theta$	40°C

例 2	$\text{AgNO}_3$ (以 $\text{Ag}^+$ 计)	5 g/L
	1,4-双(2-羟乙基硫)丁烷	40 g/L
	2,2'-(乙撑二硫)二乙烷硫醇	90 g/L
	$\text{pH}$ (稀 $\text{HNO}_3$ 调整)	3.0
	$\theta$	25°C

例 3	$\text{Ag}_2\text{O}$ (以 $\text{Ag}^+$ 计)	1 g/L
	对甲苯磺酸	30 g/L
	酒石酸	50 g/L
	2,2'-(乙撑二硫)二乙烷硫醇	45 g/L
	硫脲	20 g/L
	聚氧乙烯(EO15) $\beta$ -萘酚	5 g/L
	$\text{pH}$ ( $\text{NaOH}$ 调节)	6.5
	$\theta$	70°C

比较例 1	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$ (以 $\text{Ag}^+$ 计)	3 g/L
	$\text{EDTA} \cdot 4\text{H}$	15 g/L
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	10 g/L
	$\text{pH}$ ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 调节)	8.8
	$\theta$	25°C

比较例 2	$\text{AgNO}_3$ (以 $\text{Ag}^+$ 计)	1 g/L
	$\text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}'$ 四顺式(2-羟丙基)乙二胺	50 g/L
	$\text{pH}$ ( $\text{NaOH}$ 调节)	8.0
	$\theta$	20°C

比较例 3	$\text{AgNO}_3$ (以 $\text{Ag}^+$ 计)	1 g/L
	酒石酸	60 g/L
	苯并三氮唑	1 g/L
	$\text{pH}$ ( $\text{NaOH}$ 调节)	4.0
	$\theta$	20°C

比较例 4	$\text{AgNO}_3$ (以 $\text{Ag}^+$ 计)	15 g/L
	二乙三胺五乙酸	50 g/L
	聚氧乙烯(EO15) $\beta$ -萘酚	5 g/L
	$\text{pH}$ ( $\text{NaOH}$ 调节)	7.0
	$\theta$	45°C

把具有 0.5  $\text{dm}^2$  表面积的压延铜箔的镀件物品

经脱脂处理后浸渍于上述例 1~ 3和比较例 1~ 4的置换镀银液中 3 min,采用 1m/min速度的摇动装置移动镀件物品。然后按照下列方法评估所获得的置换镀银层的外观,镀层附着性和镀层厚度等性能,结果如表 1所示。

1)镀银层外观:目测观察镀层色泽

2)镀银层附着性 在 10 mm× 10 mm的镀银层表面上,用刀具以 1 mm间距纵横切割成尺寸为 1 mm<sup>2</sup>的小块 100个,然后在该表面上粘贴粘胶带,并迅速地剥离胶带,求出被剥离的小块镀银层数量,以此评估镀银层的附着性

3)镀银层厚度 用 HNO<sub>3</sub>溶解镀银层,采用 ICP发光光谱分析装置测定镀银层厚度。

表 1 镀银层性能评估结果

实例编号	镀银层外观	镀银层附着性(剥离数)	镀银层厚度( $\mu\text{m}$ )
例 1	均一白色	0	0.5
例 2	均一白色	0	0.7
例 3	均一白色	0	1.2
比较例 1	粗糙模糊灰色	15	0.2
比较例 2	粗糙模糊灰色	23	0.3
比较例 3	粗糙模糊灰色	20	0.3
比较例 4	粗糙模糊黑色	45	0.7

由表 1可知,含有两个单硫醚基的含硫有机物等组成的例 1~ 3置换镀银液中可以获得镀层外观和镀层附着性优良的较厚镀银层。与之相比,从不含含硫有机物的比较例 1~ 4置换镀银液中获得的镀银层附着性很差,镀层较薄,并呈现粗糙的灰色或

黑色外观。

4)置换镀银液存放试验 把例 1~ 3镀液和比较例 1~ 4镀液在室温下放置 4周以后,按照上述方法进行置换镀银试验。例 1~ 3镀银液没有沉淀生成,置换镀银试验结果良好如初。比较例 1~ 4镀银液中则有银的氧化物或者氢氧化物黑色沉淀生成,置换镀银时的镀层析出速度降低到初始配制的新鲜镀液的 50%。由此可见,含有含硫有机物的置换镀银液具有优良的镀液稳定性,可以获得长期稳定的优良镀层外观和镀层附着性

## 4 结 论

含有可溶性银化合物,有两个单硫醚基的含硫有机物,无机酸或者有机酸和添加剂等组成的酸性置换镀银液的特征如下:

镀液具有优良的稳定性,长期放置时不会发生沉淀现象。

具有适度的镀层析出速度,可以获得实用需要的较厚置换镀银层

镀液中不含氰化物等有毒物质,易于废水处理。

从镀液中可以获得微细图形析出性、附着性、耐腐蚀性和电性能优良的可焊性置换镀银层,特别适用于具有电学上孤立导线图形的印制板等电子部件的可焊性表面精饰,以便取代化学镀 Ni-P/Au或者 Sn-Pb合金。

参考文献:

- [1] 西浜幸男,吉川修一. 置换型化学镀银液 [P]. 日本专利: P2000-309875A, 2000-11-07.

## 安美特诚聘英才

因业务发展需要,安美特(广州)化学有限公司天津分公司诚聘销售、服务工程师 2~ 3名,条件如下:

1. 本市户口, 25~ 45岁,身体健康,性别不限
2. 大专或以上学历(电化学或化学专业)具有 2~ 3年以上电镀现场工作经验 英语四级。
3. 品行端正,具敬业和吃苦耐劳精神
4. 具较强的独立市场开发能力和团队精神

一旦录用,待遇从优,并按国家规定提供社会养老保险、医疗保险、房屋公积金等

有意者请寄个人简历、联系电话、身份证、学历证书复印件并附一寸免冠近期彩照。

来信请寄:天津市南开区金平路 8号七层 G D单元 (300190) 安美特天津分公司 经理收