

裝飾鍍銑譯文集

黃春元 付志文 王長珍譯

陳光勛校

四川省第五機械工業局科學技術情報中心站

一九八二年七月

一、用酸性镀液镀铜	(1)
二、用硫酸铜或氟硼酸铜溶液镀铜	(10)
三、多元醇为络合剂的碱性镀铜电解液	(18)
四、非电解镀铜液	(21)
五、电解镀铜用的光亮添加剂	(23)
六、镀铜增光整平剂的改进	(29)
七、光亮白黄铜电沉积	(40)
八、快速镀光亮镍	(46)
九、镀镍光亮剂	(59)
十、电镀光亮镍—铁或镍—钴—铁合金之一	(70)
十一、电镀光亮镍—铁或镍—铁—铁合金之二	(86)
十二、用含硫化合物和磺酸盐的镀液电镀光亮镍— 铁合金	(103)
十三、用酸性镀液镀镍钴铁合金	(124)
十四、光亮镍镀液的组成	(133)
十五、多层镀——青铜代镍	(139)
十六、镀铬、两种不同电位的镀铜层延缓腐蚀	(143)
十七、高电流密度快速镀铬	(149)
十八、镀黑铬	(154)
十九、不饱和脂肪族磺酸及其盐类稳定的水溶液	(157)

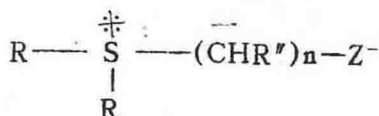
一、用酸性镀液镀铜

本发明是与用酸性水溶液镀铜有关，特别是与含有特殊光亮剂的酸性镀铜液有关。

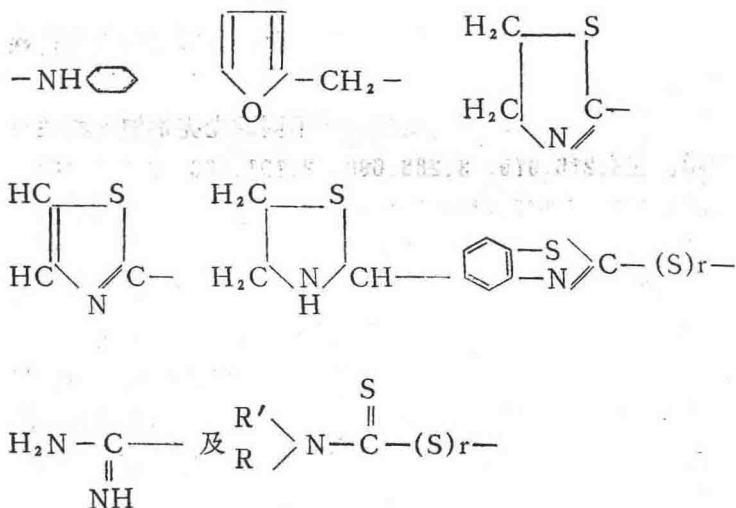
在镀铜工艺中，常常是将各种不同的光亮剂加入酸性镀液中。在3.276.979、3.288.690、2.707.166、2.707.107、2.733.198、2.830.014和2.910.413等号美国专利中、给出了许多光亮剂。像有机磺酸和羧酸及其盐类这样的光亮剂有很大的前途，但也有某些严重的缺点，例如，这些光亮剂只有有限的电流密度(光亮)范围，在连续电解或存放时，由这些光亮剂产生的分解产物或泥渣，使本来就低的电流密度(光亮)范围进一步变窄，而且还要求使用辅助光亮剂或净化处理，除此之外，还发现，链烷硫基磺酸盐或羧酸盐的稳定性降低，或在酸的浓度高的镀液中显不出效果。

按本发明，采用有机硫磺酸盐或羧酸盐作为酸性镀铜水溶液的光亮剂，就能避免上述的缺点。本发明使用的光亮剂，加入标准镀液或酸浓度高的镀液中，即使在长期电解或存放后，都是稳定的，而且，不像用上述链烷硫基磺酸盐或羧酸盐那样，会影响低电流密度(光亮)范围。

本发明使用的硫磺酸盐或硫羧酸盐具有下述的化学式。

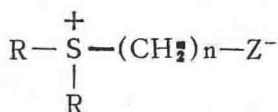


式中，各 R 可以是相同的，也可以不相同，而且，可从氢基，1 ~ 8 碳原子的烷基例如甲基或乙基，或 1 ~ 6 碳原子的芳基例如苯基或萘基中选择。

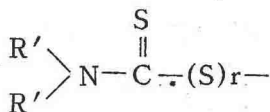


在这些基团中，各 R' 是相同或不同的 1 — 6 C 原子的烷基。
r 是 1 或 0。n 是 1—6 的整数。R'' 可以是氢基，也可以是甲基。
Z⁻ 可以是 SO₃⁻ 或 COO⁻ 阴离子。

本发明最好的光亮剂是具有下述一般式的光亮剂：



而各R为：



式中，r为1或0，各R'为1—6 C原子的烷基，Z⁻是SO₃⁻，n是1—6的整数。最好R'为甲基，n为3、Z⁻是SO₃⁻、r为0的光亮剂。但应看到，本发明的其他光亮剂也能提供满意的结果。

在2.813.898美国专利中，介绍了由上述一般式所包括硫链烷磺酸盐及其配制方法。硫链烷磺酸盐大类包括：

(a)二烷(烃)基硫链烷磺酸盐，烷(烃)基中可有1~18C原子；

(b)二芳基硫链烷磺酸盐

(c)双(烷芳基)硫链烷磺酸盐

(d)双(芳烷基)硫链烷磺酸盐

(e)双(烷芳.烷基)硫链烷磺酸盐

(f)二(环烷基)硫链烷磺酸盐

以及其衍生物，并包括含氮衍生物。

典型的硫链烷磺酸盐之例：

3—(环基氨基—2—苯并噻唑基硫)—1—丙(烷)磺酸盐；

双苯并噻唑—硫代—2—硫—1—丙(烷)磺酸盐；

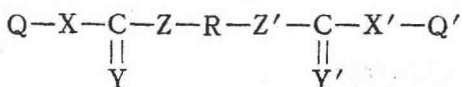
2—二甲(基)硫—1—丙(烷)磺酸盐；

双(二甲基氨基羧基)硫—1—丙(烷)磺酸盐；

2—(二苯基)硫—1—丁烷磺酸盐；

糠基甲基硫丙（烷）磺酸盐。

应认识到，其他的单硫和二硫磺盐酸和羧酸盐的应用也包括在本发明的范围中，例如，2,910,413美国专利中Strauss et al 申请专利的含硫无环有机化合物就能转变为相应的磺酸盐和羧酸盐，并将所得的化合物用作本发明的光亮剂，能用作原材料的Strauss et al。无环有机化合物的一般结构式为：



式中，R为C₁₋₆的脂族基；Q、Q'包括氢、C₁₋₆烷基、C₁₋₆烃烷基；X、Y、Z含有氧，硫，氮的基和亚氨基，X、Y、Z中至少有一个为硫，X'、Y'、Z'，是含有氧、硫、氮的基，和亚氨基，X'、Y'、Z'中至少有一个为硫。采用常用方法，就能将此转变为硫的衍生物。

在本发明中能有效用作光亮剂的硫链烷羧酸盐，与上述的硫链烷磺酸盐相似，仅是由羧酸基代替了磺酸基。典型硫链烷羧盐有：

双（二甲基氨基荒酰）硫—1—丙（烷）羧酸盐；

二苯基硫丙（烷）羧酸盐；

甲基丁基硫乙烷羧酸盐。

按照2,813,898号美国专利所介绍的Gaertner方法，由于四甲基秋兰姆—硫化物和丙（烷）萘迫磺内脂的反应，就制得双（二甲基氨基荒酰）硫—1—丙（烷）磺酸盐。用同样的方法，用合适的硫化物和磺内脂，也能制得其他的硫磺酸盐。

用羧内脂Propriolactoye代替丙烷磺内脂，并用同样的Gaertner方法，就能制得相应的双（二甲基氨基羧基）硫—1—丙（烷）羧酸盐。

在镀铜时，虽然可以单用本发明的稳定光亮剂，以获得极为满意的光亮效果，但也可以将它们与熟知的光亮剂或其他添加剂并用，以进一步改进光亮度和整平性。例如，将本发明的光亮剂与3.288.690号美国专利所述的碳—氧化合物，聚乙二醇和甲氧基聚乙二醇之类并用；能使电镀制品具有极好的光亮度和整平度。或与2.707.166和2.882.209美国专利中所述的胺染料，或2.733.198美国专利中所述的三苯甲烷染料或其他整平剂之类并用，也能进一步提高电镀层的质量。优先选用的其他添加剂有聚乙二醇和甲氧基聚乙二醇，例如“Carbowax 5000”，分子量在2000~6000之间，“Carbowax”是商标）；有氨基噻唑和氨基噻唑啉，例如2—噻唑烷硫酮；还有染料，例如甲基紫、结晶紫和品红。同样，也可用上述其他添加剂的混合物。上述其他添加量的用量一般是按常规用量。

为了获得满意的结果，是在电镀操作开始之前，将本发明使用的光亮剂加入电镀水溶液中。加到镀液中的光亮剂数量应足以获得所要求的光亮度，这是熟练工人可适应不同情况来决定的；在正常的情况下，光亮剂用量应低于铜盐的重量。在实际中发现，当光亮剂在镀中的浓度在0.0001~1.5克/升范围内时，最好是在0.001~1.0克/升范围内时，就能获得满意的结果。

本发明，也能使用具有常用组份和比例的常用酸性镀铜水溶液。

常用的镀液有下述组成:

$\text{CuSO}_4(5\text{H}_2\text{O})$ 150~250克/升

浓缩硫酸 45~110克/升

其中硫酸可用氨基磺酸和氟硼酸来代替,而且,铜盐也可以用其他酸的盐例如氨基磺酸,氟硼酸的铜盐。

以下述实例来进一步说明本发明:

实例1

用下述材料配制成酸性镀铜的水溶液:

材料	浓度
$\text{CuSO}_4(5\text{H}_2\text{O})$	250克/升
H_2SO_4	60克/升
Cl^-	75ppm
双(二甲基氨羧基)硫—1—	0.1克/升

丙(烷)烷酸盐

在液温为70°F,电流为2安,时间5分和强力空气搅拌等条件,用此镀液,在赫尔槽中进行电镀。在阴极电流密度为2~75安/呎²的整个范围内,都能获得平整的和半光亮的镀铜层。

实例2

除了在镀液中再加入下述材料外,与实例1一样进行处理。

材料	浓度
Carbowax 5000	0.4克/升

在阴极表面电流密度为1—100安/呎²的整个范围内,

被镀材料的镀铜层是光亮而平整的。

例实3

除在镀液中加入下述材料外，按实例 1 进行处理。

材料	浓度
Carbowax 5000	0.4 克/升
甲基紫	0.015克/升

在阴极表面电流密度为 $1 \sim 100$ 安/呎² 的范围内，被镀材料的镀铜层是很光亮和平整的，在 $1 \sim 10$ 安/呎² 的低电流密度范围内，光亮度和平整度都有提高。

实例4

除在镀液中加入下述材料外，按实例 1 进行处理

材料	浓度
Carbowax 5000	0.4 克/升
甲基紫	0.015克/升
2-噻唑烷硫酮	0.001克/升

按照实例 1 的方法，将用 220 砂粒摩擦而使表面粗糙不平的赫尔试样进行电镀，能获得具有最佳光亮度和平整度的镀层。

实例5

将实例 3 的镀液放置一边，并使之停放不动 30 天。此后，按照实例 1 的方法，重新进行赫尔试验，所获得电镀层的光亮度无显著变化，低电流密度区也不灰暗，而且，在镀槽内不生成光亮剂分解产物。

实例6

用下述材料配制酸性镀铜水溶液:

材料	浓度
$\text{CuSO}_4(5\text{H}_2\text{O})$	250克/升
H_2SO_4	60克/升
Cl^-	35 ppm
双(二甲基氨荒酰)硫	
— 1 — 丙(烷)羧酸盐	3.2克/升

在液温为室温、电流为 2 安、时间 5 分钟和机械搅拌等条件下, 在赫尔槽内, 用此镀液进行电镀。在阴极表面电流密度为 $20 \sim 100$ 安/呎² 的整个范围内, 所得的电镀制件具有半光亮到光亮镀铜层。

实例7

用下述材料配制成镀铜水溶液:

材料	浓度
CuCO_3	105克/升
HBF_4	足以使镀液中和PH值为1.0
Cl^-	36 ppm
双(二甲基氨荒酰)硫	
— 1 — 丙(烷)磺酸盐	0.60克/升

在液温为 70°F 、电流为 2 安、时间为 5 分钟, 和机械搅拌等条件下, 进行赫尔试验。在阴极表面电流密度为 $3 \sim 100$ 安/呎² 的范围内, 能获得光亮而闪光的镀层。

大家都会认识到, 为了进行正常电镀, 需要更好电镀能

力时，高酸低铜镀液的配方特别有效。但镀液的酸的浓度高会使有机硫光亮剂变坏，而缩短寿命。并引起镀铜层内的应力增加，导致镀铜层发暗，还需要经常净化镀液。用本发明的法，就能避免用高酸低铜镀液带来的上述缺点，因为，上述镀液在很长时间内是稳定的，故消除了光亮剂分解成有害付产品的缺点，而且镀铜层是光亮的，内应力也低。本发明的优点以下例来说明。

实例8

用下述材料来配制高酸低铜电镀水溶液：

材 料	浓 度
$\text{CuSO}_4(5\text{H}_2\text{O})$	75克/升
$\text{H}_2\text{SO}_4(1.84\text{比重})$	184克/升
双（二甲基氨肼酰）	
硫—1—丙（烷）磺酸盐	0.005克/升
Carbowax 5000	0.16克/升
甲基紫	0.006克/升

在液温为70°F，阴极表面平均电流密度为20 安/呎²的条件下，用上述镀液，在印刷线路板的直径0.06吋，深0.06吋的孔上镀上了厚1密耳的光亮铜层，其表面与孔上的铜层厚度比为1.1~1.0，另外，这种镀液闲置30天后，重复上述的工艺。在光亮度，电流密度范围或电镀制品上的金属分布比等方面均无显著变化。

黄春元 译自美国专利1.354.840

二、用硫酸铜或氟硼酸铜溶液镀铜

本发明与用酸性镀铜水溶液，特别是与硫酸铜或氟硼酸铜溶液来沉积铜有关，是与镀液中加入各种有机化合物、在很宽浓度范围和电流密度范围内、能获得延展性高、应力低的光亮平整镀铜层有关。

以前，曾提出过许多酸性镀铜水溶液用的添加剂。例如，在美国专利3.267.010和3.328.273中，曾提出将某些有机硫化化合物和浴溶性聚醚化合物配合使用，这些有机硫化物包括至少具有1个磺酸基的有机硫化物及脂肪酸-(多)硫化物化合物，这些浴溶性聚醚化合物包括有1, 3个二恶烷聚合物的聚醚化合物。用含有上述添加剂的镀液，能沉积出具有延展性光亮镀铜层，但是，随着情况的不同，所沉积的镀铜层往往平面性不良，在低电流密度区域往往沉积出不光亮的镀层。在上述专利中，除了记载聚醚及有机硫化物化合物外，还记载了最适采用的吩嗪染料，例如，二乙基或二甲基·(碱性)藏红·偶氮·二甲基苯胺。若加入这种染料，就完全能获得光亮平整的沉积铜层。

这种能镀得具有延展性而又光亮平整的镀层的镀铜液，在工业上得到了广泛的使用，若能不引起电镀的过度钝化而能采用较高的液温，则是重要的改进。甚至只将液温从最适宜的光亮电镀的液温上升 5°F ，就可能将所用电流密度，进而将电镀速度增至相当大。如果电镀速度提高了，不用说，不仅能使电镀时间较缩短，而且能用同样容积的镀液来

提高生产量。

按本发明，在酸性镀铜液中，用聚乙烯亚胺（的）苄基氯，或同具有类似反应性的有机卤素化合物的反应生成物，来代替吩噻染料作为光亮剂，就获得了显著的改进。这种改进是本发明的主要目的，并兹说明如下：

1) 本发明的目的是提供一种能不引起电镀的过度钝化，从而能使用较高液温的酸性镀铜水溶液以改进镀铜方法。

2) 本发明的另一目的是提供改进的光亮酸性镀铜液，它能提供圆满的阳极溶解（松散的粒子比通常少）。

3) 本发明的再一目的提供一种酸性镀铜液，它在低电流密度范围不过度钝化，在高电流密度范围又能获得光亮电镀，并在宽大液温范围内能沉积出具有延展性的光亮平整镀铜层。

精熟本技术的人员由下述的说明就可明白上述的或其他的目的。

按照上述的目的，本发明的酸性镀铜水溶液，能沉积延展性光亮铜层，其特征是含有聚乙烯亚胺和某些有机化合物和它起反应的生成物，这些有机化合物能使聚乙烯亚胺中的氮发生烷基（烃）化反应的。使用这种添加剂，特别是将有机硫化物化合物及浴溶性聚醚化合物同时并用时，在很宽的工作温度、电流密度以及镀液浓度的范围内，随着更好的阳极溶解和下述的改进，完全能获得光亮平整的镀铜层。

在实施本发明时，酸性镀铜水溶液含有的聚乙烯亚胺和某些有机化合物的和它反应的生成物，其量最好是不少于0.1毫克/升，其最合适的范围是在0.1毫克/升~1000毫克/升。将那些能使聚乙烯亚胺中的氮发生烷基（烃）化反应的有机化

合物与聚乙烯亚胺反应，就能生成本发明的酸性酸铜浴所需添加剂。在这个问题上、应该注意、在聚乙烯亚胺的三级氮上能发生烷基(烃)化、并随着聚乙烯亚胺存在的分枝量的变化，各级氮原子数也变化。在一级氮及(或)二级氮上发生烷基(烃)化时，在这种有机化合物中的烷基(烃)化基，有卤素、硫酸盐之类的分裂。但是，在三级氮的场合，发生四级化，生成四级盐。这样一来，本发明中聚乙烯亚胺中的氮的烷基(烃)化就是三级氮的四级化。

为了进行烷基(烃)化，可以将脂肪族及芳香族化合物(不论是否饱和都可以)并用。特别能产生良好效果的化合物是苄基氯、溴化芳基、二甲硫酸脂，以及丙烷 蔡 迫 磺 内酯。

为了生成本发明酸性镀铜液的添加剂组份，当聚乙烯亚胺同有机烷基(烃)化化合物反应时，最好是使用有机烷基(烃)化化合物的用量超过使聚乙烯亚胺完全反应所需的理论用量，过剩的烷基(烃)化剂是合适的，但即使在烷基(烃)化程度不高的情况下，也能获得优秀的结果。这个反应，不论有无溶剂，只要将聚乙烯亚胺与有机烷基(烃)化化合物一混合，就能进行。可用的溶剂之一是二恶烷。在使用二恶烷这类溶剂的场合，反应温度最好为 $80\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，但是，反应温度也可在室温到 120°C 的范围内变化。接着，用常用的方法，将反应生成物与未反应物分开。为了使聚乙烯亚胺中的氮完全烷基(烃)化，最好是使用过量的有机烷基(烃)化化合物，可是应该看到，这不是必须的，但应注意这一点。在许多场合下，使用部份烷基(烃)化或不完全烷基(烃)化的聚乙烯亚胺时，也能获得很大改进的电镀效果。

生成电镀液添加剂时所用的聚乙烯亚胺可具有宽范围的分子量。最典型的是，聚乙烯亚胺的分子量约在300~数百万的范围。但是，在许多场合下，最合适的分子量是在300~1,000,000的范围内。

除前述光亮剂之外，本发明的酸性电镀水溶液，最好是还应含有至少一种浴溶性的聚醚化合物。在电镀液中，可使用各种浴溶性聚醚化合物。例如，在硫酸特高，铜金属低的镀液中，能使用碳链数大于6的聚乙二醇那样的非离子型聚醚润湿剂。但是，一般说来，最合适的聚醚至少含有6个醚氧原子，而不应含有在直链或枝链中有6个以上碳原子的烃基链。在能用的各种聚醚化合物中，用平均分子量约为360~1,000的聚丙烯丙醇及乙二醇，即用含 $(C_3H_6O)_y$ 基（ y 为6~20间的整数）的聚醚，就能获得优良的效果，用含有 $(C_2H_4O)_x$ 基（ x 为6及6以上的整数）的聚醚，也能获得优良的效果。若干最适宜的聚醚化合物列于美国专利3,328,273号第Ⅱ表的5栏和6栏中。本发明的电镀液最好含有0.01~5克/升的上述聚醚化合物，一般说来，聚醚的分子量愈高，则其浓度应愈低。

除了聚乙烯亚胺反应生成物及聚醚之外，本发明的酸性镀铜水溶液最好是还含有有机硫化物化合物。最适用的有机硫化物的代表是磺化有机硫化物，即是至少含有一个磺酸基的有机硫化物化合物。这种有机硫化物化合物，在分子上，特别是在芳香族及异序环硫化物磺酸上，可以含有各种置换基，例如甲基、氯、溴、甲氧基、乙氧基、羧基以及羟基。有机硫化物磺酸可以用游离酸、碱金属盐、有机胺盐等。在美国专利3,267,010号表I中5、6、7、8栏内列出了能用

的有机硫化物磺酸的实例。能适用的其他有机硫化物化合物有至少含有一个磺酸基和硫醇、硫代氨基甲酸盐、硫赶氨基甲酸盐、硫代黄原酸盐、硫逐氨基甲酸盐，以及硫代碳酸盐。还可以使用有机聚硫化物化合物。这种有机多硫化物化合物具有结构式为 $XR_1-(S)_n-R_2-SO_3H$ (R_1 和 R_2 是相同或不同的，含有1~6个碳原子的烯化基，X是H或 SO_3H ， n 为2~5。)这些硫化物化合物是至少邻接2个硫原子，而分子具有1个或2个末端磺酸基的脂肪族多硫化物。分子的烯化基部份可由甲基、乙基、氯、溴、乙氧基、羟基等来置换。上述的硫化物化合物可以游离酸、碱盐和胺盐的形式加入。在美国专利3.328.273号表I中2栏内列出了能用的某些有机多硫化物的实例。这些有机硫化物化合物在本发明电镀液中的浓度最好为0.0005~1.0克/升。

使用上述添加剂的镀铜液可以是酸性硫酸铜、酸性氟硼酸铜镀液中的一种。这种酸性硫酸铜电镀液最典型的是应含有180~250克/升硫酸铜、30~80克/升硫酸。而酸性氟硼酸铜电镀液最典型的是应含有200~600克/升氟硼酸铜，0~60克/升氟硼酸。再有，若用本发明的添加剂，这种酸性镀铜液能在酸含量高而金属含量低的条件下使用。甚至用含有约7.5克/升铜、350克/升硫酸或350克/升氟硼酸的电镀液，也能获得优良的电镀效果。

这种电镀液，最好是在电流密度为10~100安/呎²的条件下使用，但是，在许多场合，亦可在0.5安/呎²的低电流密度下使用。一般在低铜高酸电镀液中所用电流密度范围为10~50安/呎²。在旋转抓斗筒的强烈搅拌下，可用高达400安/呎²的电流密度。按不同的电镀液及使用条件，可用空

气搅拌、阴极棒搅拌，或溶液搅拌加阴极棒搅拌的方法来操作镀液。具有代表性的液温范围为25~35°C，但在较低的或较高液温，例如50°C以上时也能使用，应该提到精炼铜，也能使用本发明的电镀液。此时镀液温度可达60~70°C。

我们发现镀液中的氯化物及（或）溴化物阴离子最好是在0.1克/升以下，但在镀液中可存在相当大数量的低价铁、镍、钴、锌、镉等无机阳离子，而不会产生不好的效果。再有，我们也发现，本发明的酸性镀铜液，不仅在高酸低铜条件下使用时能获得优良的效果，而且还特别适用于通孔的电镀，因此，在印刷线路板制造中也获得了相应的应用。

为了更好地说明本发明的实用情况，给出下述的实例。在这些实例中，若无其他说明，用重量%比例表示，温度为摄氏。

实例1

酸性镀铜水溶液的配方：

金属铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 2盎司/加伦

H_2SO_4 (100%) 30盎司/加伦

HCl (100%) 30 ppm

$$\text{S} = \text{C} \begin{cases} \text{S} - (\text{CH}_2)_3 - \text{SO}_3\text{H} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$$
 10 ppm

(硫代黄原酸盐—S—丙磺酸)

聚乙二醇 20 ppm

(分子量约400000)