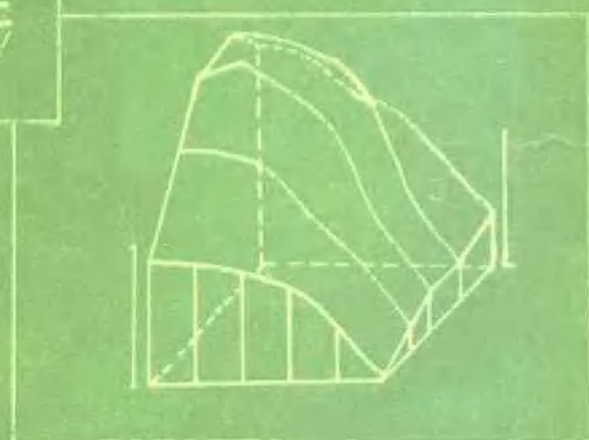
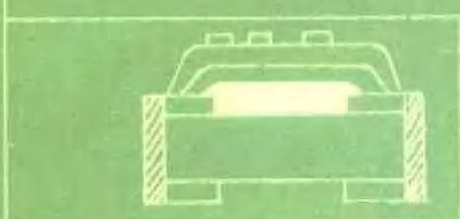
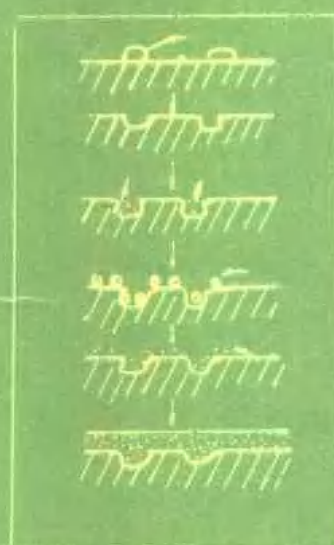


化学镀

及其应用



化学镀及其应用编辑组

化学镀及其应用

上

册



前 言

化学镀技术在国民经济各部门有着广泛的应用，特别是高新技术领域的应用倍受重视。《化学镀及其应用》主要参照日本1991年12月版《化学镀技术与应用》一书编译而成。

日本在化学镀的机理研究、工艺技术水平及产业化的应用方面一直居世界领先地位。这本《化学镀技术与应用》是日本最新出版的专著，全面系统地介绍了化学镀技术近年来的研究应用成果。对解决冶金、电子、塑料、轻工和环保工业部门目前所遇到技术难题有很大的参考价值。

内容有：化学镀膜的耐磨性、耐腐蚀性；电子陶瓷的化学镀；各类工程塑料的化学镀；非金属粉末的化学镀；化学镀磁性薄膜技术；化学镀在电子器件上的应用；化学镀在印刷电路板上的应用；废液的处理回收等。

参加本书的编译工作的有：吕景楼 石德亮 田春旗 王学德 李凤来等同志。
责任编辑闫克钧。全书由吕景楼高级工程师审定。

在编辑过程中，得到了有关方面领导的具体指导和大力协助，在此谨致谢意。

由于水平所限，在涉及到的一些新技术、新工艺的表述中，虽斟酌再三，难免仍有欠妥之处，望读者批评指正。

《化学镀及其应用》编辑组

目 录 (上册)

1. 化学镀膜的耐磨性与耐腐蚀性

1.1 化学镀膜的耐磨性.....(1)

1.2 化学镀膜的耐腐蚀性.....(6)

2. 化学镀膜的导电性与磁性能

2.1 化学镀膜的导电性.....(9)

2.1.1 化学镀Cu膜的导电性.....(9)

2.1.2 化学镀Ni膜的导电性.....(15)

2.2 化学镀膜的磁性能

2.2.1 Ni-P镀膜的磁性能.....(23)

2.2.2 Co-P镀膜的磁性能.....(30)

3. 特种陶瓷上的镀膜

3.1 陶瓷的金属化.....(35)

3.1.1 厚膜法.....(35)

3.1.2 高熔点金属化法.....(35)

3.1.3 同时烧成法.....(37)

3.1.4 蒸镀法.....(37)

3.1.5 直接附着(BOC)法.....(39)

3.1.6 化学镀Ni法.....(39)

3.2 由导体浆料所形成金属层上的镀膜

3.2.1 Mo, W浆料.....(39)

3.2.2 Ag浆料.....(40)

3.3 陶瓷的化学镀

3.3.1 氧化铝陶瓷.....(48)

3.3.2 钛酸钡陶瓷化学镀.....(66)

3.3.3 钛钨酸钡陶瓷化学镀.....(75)

3.3.4 氮化铝陶瓷化学镀.....(77)

4. 工程塑料化学镀

4.1 塑料化学镀的基本处理方法.....(80)

4.2 镀膜附着的机理.....(86)

4.3 工程塑料化学镀的方法	(89)
4.3.1 聚酰胺树脂	(89)
4.3.2 聚丁烯对苯乙酸树脂(PBT)	(94)
4.3.3 聚缩醛树脂	(99)
4.3.4 诺利努树脂(改性聚苯氧醚树脂)	(104)
4.3.5 聚合阿罗伊树脂	(106)
4.4 超级工程塑料的化学镀	(113)
4.4.1 液晶聚合物树脂	(113)
4.4.2 聚硫醚树脂	(119)
4.4.3 聚苯硫醚树脂	(123)
4.4.4 聚亚胺醚树脂	(125)
4.4.5 聚醚酮醚树脂	(127)
5. 粉体化学镀 (下 册)	(136)
5.1 在粉体上形成金属核的方法	(136)
5.2 化学镀方法	(137)
5.3 镀金属膜粉体的导电性	(138)
5.4 应用	(140)
6. 在磁性膜上的应用	(142)
6.1 化学镀Co系合金在磁性膜上的应用	(142)
6.1.1 概述	(142)
6.1.2 用湿镀法制作磁性膜	(142)
6.1.3 用化学镀方法制作的垂直磁记录介质	(151)
6.2 玻璃基体上的化学镀Co-P磁性膜	(156)
6.2.1 试样的制备及测定方法	(157)
6.2.2 前处理条件的探讨	(159)
6.2.3 矫顽力与膜厚的相互关系	(159)
6.2.4 镀膜结构	(161)
6.2.5 记录特性	(162)
7. 在电子元器件上的应用	(165)
7.1 Ni系合金的化学镀及其在电阻膜上的应用	(165)

7.1.1	薄膜电阻的测定与评价方法	(165)
7.1.2	化学镀Ni-P	(166)
7.1.3	化学镀Ni-W-P	(170)
7.1.4	化学镀Ni-B	(173)
7.1.5	化学镀Ni-W-B	(175)
7.1.6	化学镀膜在电阻器上的应用	(177)
7.2	化学镀Ni系合金在电接点材料上的应用	(178)
7.2.1	试样的制备和接点特性的评价方法	(178)
7.2.2	实验结果的综合评价	(180)
8	在印刷线路板上的应用	(187)
8.1	PWB的动向和对PWB的要求	(187)
8.2	叠加法PWB	(191)
8.2.1	叠加法PWB的概况和化学镀Cu的特点	(191)
8.2.2	叠加法PWB实例	(192)
8.3	增厚化学镀Cu的技术概述	(196)
8.3.1	化学镀Cu反应和镀液	(196)
8.3.2	化学镀Cu液的运转	(201)
8.3.3	化学镀Cu液的再生	(203)
8.3.4	镀小孔要点	(205)
8.3.5	化学镀析出Cu的物理性能	(208)
9	化学镀废液处理	(213)
9.1	化学镀Ni老化废液的处理	(213)
9.1.1	Ni离子的回收	(213)
9.1.2	磷化合物的去除	(214)
9.1.3	有机酸的回收	(218)
9.2	化学镀Cu老化废液的处理	(220)
9.2.1	Cu离子的回收	(221)
9.2.2	酒石酸的加收	(221)
9.2.3	EDTA的回收	(223)
9.2.4	甲酸的氧化	(225)

5. 粉体化学镀

在粉状物体(粉体)上镀上一层金属膜是为了赋予粉体某些新的功能。这些新功能归结起来有以下几种:

- ①抑制粉体分解;
- ②促进粉体烧结;
- ③赋予粉体导电性;
- ④赋予粉体磁性;
- ⑤提高粉体的耐蚀性;
- ⑥使粉体美观;
- ⑦制备复合材料时,使微粉均匀弥散强化。

镀金属膜主要有两种方法:湿法(电镀、化学镀)和干法(真空蒸发、溅射...)。

从生产性和成本两个方面考虑,本书只讲述湿法。由于各种粉体的导电性不同,镀膜的方法也不尽相同。①当粉体具有导电性时,可以直接进行电镀或化学镀。②当粉体无导电性(即导电性很差)时,需先在粉体表面上生成金属核(心),使化学镀反应得以起动,而后随着反应的进行,最终在粉体表面上形成一层均匀的金属膜。有时候为了增加膜层的厚度,在化学镀之后再行电镀。这里主要讲述不导电粉体的化学镀。

5.1 在粉体上形成金属核的方法

现以塑料的化学镀为例来讲述在不导电粉体表面上生成金属核的方法。这种方法的要点是:用锡(Sn)离子还原钯(Pd)离子生成Pd核。该法的缺点是Sn离子不能完全被清除,妨碍金属离子的还原析出。不过在最近报导的一些方法中都不再使用Sn离子了。

其中有一种方法是使用表面活性剂,使含Pd离子的胶体被粉体吸附,然后加入还原剂的水溶液,生成Pd核。另一种方法是在粉体表面上形成能捕捉Pd离子的官能团,在捕捉到Pd离子之后,注入化学镀液,靠镀液中的还原剂的作用,

生成Pd核。所形成的这种官能团有：氨基、亚氨基等。某些高分子粉体的分子内(本身)就含有这样的官能团，利用它们就可以捕捉到Pd离子、Ag离子等。

用这种方法生成Pd核时，Pd离子浓度对金属镀膜有影响。一般所用的氯化钯溶液的浓度为0.25g/l，研究结果表明，在该浓度的1:10~1:100这样的低浓度下，就能够生成Pd核。

5.2 化学镀方法

在已经生成了Pd核的粉体上镀膜，可以采用酸性化学镀Ni法或者是以EDTA(乙二胺四乙酸)为络合剂的化学镀Cu法，还可以采用化学镀Au法、化学镀Ag法……。化学镀Cu时，如用罗谢尔盐(四水(合)酒石酸钾钠)作为络合剂，化学镀反应在常温下进行，反应不易控制；而采用EDTA作络合剂进行化学镀Cu时，反应所需的温度高达60~80℃，故反应容易控制。

粉体化学镀应注意的事项：①因为粉体的表面积很大，因此化学镀反应一般都很激烈，因此镀液容易从反应容器中溢出，故化学镀应在较大的容器中进行。②由于反应激烈往往能引起(诱发)镀液分解。

为解决上述问题，粉体化学镀和一般化学镀一样，需抑制化学镀反应。现行的分批式的化学镀方法，很难解决这些问题。

为此人们试验探索了一种新的化学镀方法。这种方法的要点是把粉体放入稀释(低浓度)的镀液中，一边镀，一边从外部滴入浓的镀液，以补充不断减少的金属离子和还原剂。这种方法取名为滴入法或称滴入式化学镀法。

图5—1示出化学镀Ni的实验结果。由图可知，在同一成分的镀液中，金属离子的析出率和pH值有关。即在到达中性之前，随着pH值的增加，析出率也不断提高。这是由于随着pH值的增加，还原剂的利用率不断提高造成的。为了比较起见，图5—1也示出了分批式化学镀(法)的实验结果。当pH值接近中性时，镀液发生分解。而滴入式化学镀(法)，即使pH值达到中性，镀液也不分解，仍可继续使用。由于pH值对镀膜生成速度也有很大影响，因此即使金属离子浓度较低，仍可获得良好的镀膜。用这种方法得到的镀膜成分也和pH值有关。在pH值低的时候，镀膜的含磷(P)量高，在pH值高的时候，含P量则较低。

由于含P量的变化，镀膜的物理性能也随之改变。例如含P量不同时，镀膜

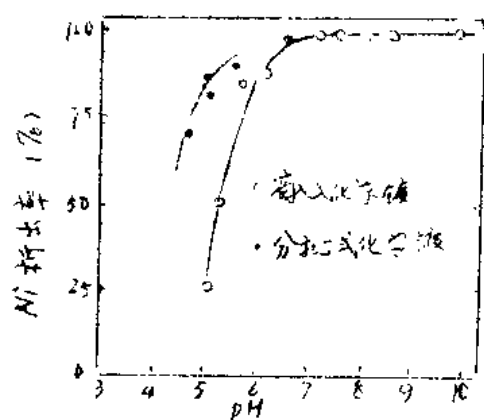


图5—1 废镀液的pH值和Ni析出率的关系

的导电性也不同。在图5—1所示的实验中pH值高的时候，含P量低，镀膜的导电性就好。因此采用滴入法通过改变pH值，可以生成导电性不同的镀膜。

经化学镀的粉体获得了导电性之后，就可以进行电镀了。

因为是粉体电镀，所以就有一个阴板和阳板的配置问题。阴板配置在粉体必须均等地与其接触，为此，要把粉体搅拌，使之和阴板均等地接触。在阳极，需要用隔膜将阳极分开，使得镀有金属膜的粉体与之接触时不溶解。通过电镀可在粉体上形成较厚的镀膜。

5.3 镀金属膜粉体的导电性

镀有金属膜的粉体的导电性的好坏(大小)，大多用固有体积电阻率来衡量。测量固有体积电阻率的装置——粉体导电率测试仪如图5—2所示。测量时，用两块Cu板(Cu片)把镀有金属膜的待测粉体夹在中间。在其Cu片上施加直流电压，用可变电阻器改变电阻的大小，测量出相应的电流和电压，做出电流—电压曲线图，求出固有体积电阻率。

$$\text{电阻} = \frac{\text{电压}}{\text{电流}}$$

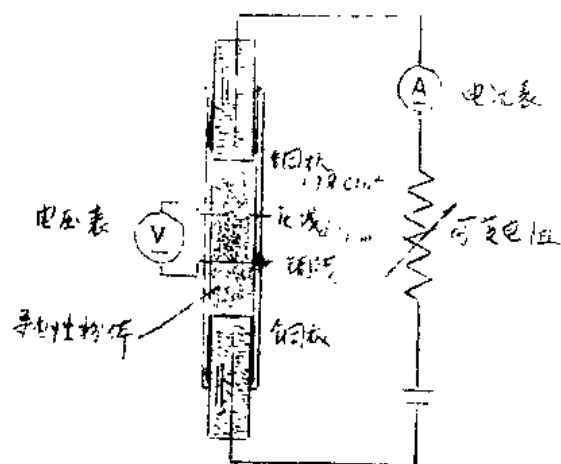


图5-2 粉体导电率测试仪(4端子法)

$$\text{固有体积电阻率} = \text{电阻} \times \frac{\text{Cu片的截面积}}{\text{接在电压表上的Cu导线间的距离}}$$

应该注意的是：固有体积电阻率和粉体装填的松紧程度(体积填充率)有关，而粉体的体积填充率又与粉体的粒度有关。因此在测量固有体积电阻率之前，应先测量粉体的粒度和比表面。在研究和比较固有体积电阻的大小时，需注明粉体的粒度和比表面。

用图5-2所示的测试仪测出了几种化学镀Ni粉体的固有体积电阻率。这些粉体在化学镀Ni时的Ni离子还原率各不相同(注在图5-3中)。图5-3示出这几种化学镀Ni粉体的固有体积电阻率和体积填充率的关系。

由图可知，Ni离子在还原效率高的状态下析出时，粉体的固有体积电阻率低，其导电率高。

如图5-4所示，化学镀的方法不同，粉体的固有体积电阻率也不同。用分批式的化学镀，粉体的固有体积电阻率高，且几乎无导电性。而用滴入式化学镀法，粉体的固有体积电阻率低，导电性好，有碱性(和电镀Ni时大致相同)。这是由于采用滴入法时，Ni离子是在接近中性(pH值 ≈ 7)的状态下，从较稀的镀液中还原析出，其含P量很低(约2%)所致。

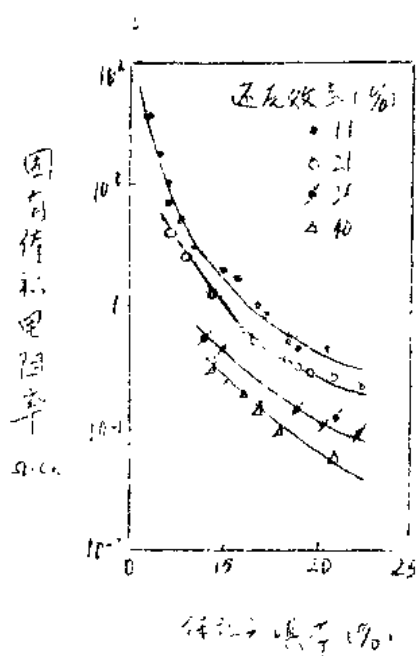
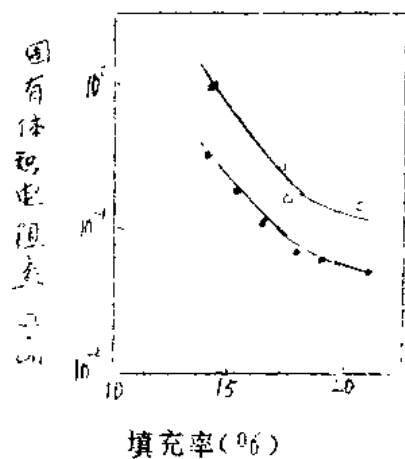


图5—3 Ni离子还原效率和固有体积电阻率的关系



○ 金属离子还原效率43.9% 无磁性(分批式)

● 金属离子还原效率43% 有磁性(滴入法)

图5—4 镀Ni的云母粉(粒径 $150\mu\text{m}$)的固有体积电阻率和体积填充率的关系

5.4 应用

镀有金属膜的粉体有以下几种用途：

(1) 制造导电材料——导电性复合塑料、导电涂料、导电陶瓷、具有电磁屏蔽性的塑料管道（塑料软管、软管）。

(2) 保持粉体的功能——有些合金和塑料容易热分解，在其表面上镀上一层金属膜，可以提高其耐热性，以保持粉体原有的特性。

(3) 可以提高某些粉末冶金制品的机械强度和耐腐蚀性。

(4) 可以提高陶瓷必须与金属之间的亲和力，从而提高复合材料的强度。

(5) 吸氢合金在吸入或放出 H_2 时，合金将碎裂，将这种合金粉末进行化学镀膜，则可防止合金碎裂。

和电镀化学镀相比，粉体化学镀不易控制。为了达到预期的作用目的，需采取措施控制镀膜的成分和厚度。

现在，要进行化学镀膜的粉体越来越细，为适应这种情况，应该努力提高粉末密度的均匀性，提高表面处理技术，解决化学镀膜时颗粒之间的反应以及镀膜粉体从镀液中分离出来等技术问题。

参考文献

1. 神户德发：化学镀，153，植书店 1986。
2. 神户德发，山口三 熊谷八百三 杉原秀树，尾形干夫：产品科学研究所报告，12，(1986)。
3. 神户德发，熊谷八百三 尾形干夫，杉原秀树 杉山彰一：粉末与废水，14，33，16 (1986)。
4. 神户德发，熊谷八百三 熊谷八百三 杉原秀树，尾形干夫：66，60年度环境保护成果集(1989)，55，61年度环境保护成果集(1989)，59，62年度环境保护成果集(1990)。

6. 在磁性膜上的应用

6.1 化学镀Co系合金在磁性膜上的应用

6.1.1 概述

用磁性介质记录信息的试验始于1898年V. Poulsen, 其材料实际上是金属之类的物质(钢带)。然而, 把氧化铁磁粉涂复在塑料底片上这已经是发明涂复型介质的开始。以此为起点, 发展到同时满足记录性能、经济性、适用性等条件, 包括相关的设备配套进入磁记录的黄金时代。现在在音频、视频、计算机的外存储器装置中作为记录介质是以带状、圆盘、滚筒等形式为应用主流。近几年, 替代这些涂复介质的镀膜型介质引人注目, 并以部分地进入了实用化。由于这种磁介质能实现高密度化, 也就是说, 要实现高密度磁记录, 必须要求介质高密度。

(1) 介质膜要薄(如厚度为 $0.05\mu\text{m}$)并且厚度均匀, 磁特性一致。

(2) 介质具有的磁特性良好, 即矫顽力(H_c)要高(如 1000 Oe)磁化强度(B_s)要适当, 而且剩磁(B_r)与 B_s 之比(矩形比)要接近1。

(3) 表面致密, 平滑。附着力要大, 耐腐蚀、耐磨损性好。

虽然同时兼备以上条件的磁介质不容易实现, 但可以沿着氧化物涂复型介质的线索进行实用性的改进。例如, 细化 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉, 提高形状各向异性, 采用 CrO_2 磁粉, 开发Co被复型 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉等措施使磁粉高矫顽力化。金属微粒的出现有可能进一步提高磁性能。而且由于涂复技术的进步使膜厚减少以及表面光洁度的改善, 其结果明显地提高了介质特性。

然而, 这种磁粉的粒径大多在 $0.1\mu\text{m}$ 以上, 与粘合剂混合企图涂复成 $0.1\mu\text{m}$ 以下均匀厚度的膜, 这种技术在目前是没有可能性的。即便有可能涂复, 但由于磁化强度不够, 读出灵敏度也存在问题。然而, 提高矫顽力等磁性能也有一定的限度, 因此需开发更高密度的记录介质。

采用镀膜技术, 制造厚度为 $0.1\mu\text{m}$ 的均匀薄膜解决了上述难题, 能够得到表面状态致密平滑的镀膜, 其磁通密度远大于以前的涂复型介质。并且能够在很宽的范围控制镀膜的磁性能, 成为很有希望的磁记录介质。

表6—1

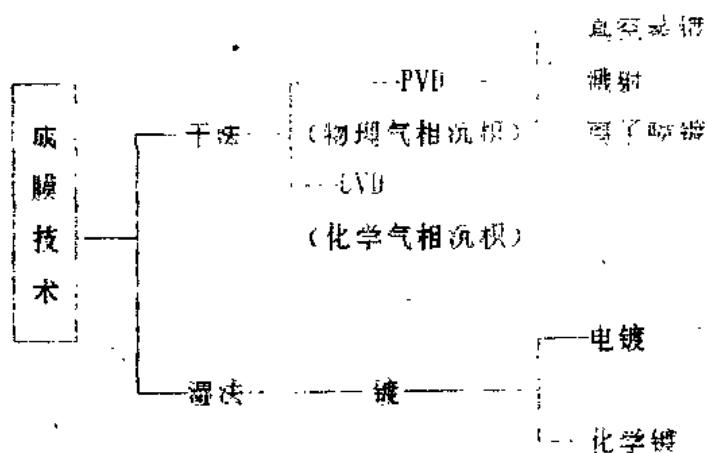


表6—2 各种成膜方法的附着性的特点比较

成膜法		析出速度 (Å/S)	均一性	附着性	多元系的 成分控制	基底的 温度	制造 成本
干法	溅射	10~5000	良	△	困难	中	高
	溅射 Rf	1~100	良	○	容易	高	高
	DC						
法	离子镀膜	10~5000	良	○	困难	高	高
湿法	化学镀	1~50	良	△	容易	低	低
	电镀						

薄膜制造技术如表6—1所示，围绕以磁性介质为目标的研究实例开发了各种方法。在表中的五种方法中，离子喷镀法得不到充分的磁性膜。真空蒸镀和溅射两种物理方法与湿法的电镀和化学镀两种化学方法完全不同，各种方法的特点列入表6—2中。

由于化学方法的镀膜技术是集多年的经验而形成的，但其引起公害的废液处理又成为一大问题。因此又加强倾向研究物理方法。但能够用比较简单的装置又适合于大量生产对成本有利，还是湿法比较具备。因此，有必要重新评价湿法。从磁性薄膜的性能应用面、生产量等各种考虑出发，探讨采用适当的方法和技术是十分必要的。本文本着这种观点概述化学镀方法制作磁性薄膜集中叙述在这方面的研究成果。

表6—3 磁记录媒介材料的实例

用 途	干 法	湿 法
〈记录介质〉		
纵 向	γ -Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Co-Pt, Co-Ni	Co-P, Co-Ni-P, Co-Zn-P, Co-Mn-P
垂 直	Co-Cr, Ba铁氧体, Co-Ru, Co-V	Co-Ni-Ku-Re-P, Co-Ni-Re-P
光 磁	α -Gd-Tb-Fe, MnBi	Co铁氧体, Mn铁氧体
磁 头	Ni-Fe-Si-Al, α -Co-Zr	Ni-Fe, Ni-Fe-P

6.1.2 用湿镀法制造磁性膜

用湿镀技术制作磁性膜的试验工作在本世纪初期已见报道。但在当时还没有发现化学镀和真空蒸镀的技术。都是在初期的电镀法范围反复地试验。但连续失败。连实用的边缘也未能达到，但留下了试验记录。

垂直磁性介质现在仍然在试验中，正在研究Co-Cr合金系介质。然而在电镀技术中，由于使用电流，在薄膜各部位的电流密度很难均匀分布。因此，导致各部位的磁性能不均匀的缺点。另外，由于像塑料那样的绝缘体表面不能直

接电镀，为此化学镀技术引人注目。

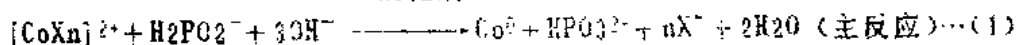
在1962年，R.D.Fisnet等人报道过用化学镀技术制作磁性膜的试验。用次亚磷酸盐作还原剂的镀液(Brenner型)中得到了Co-P镀膜，其厚度为1000Å，矫顽力达470 Oe，报告了这种适用于高密度磁记录镀膜。随后更广泛地扩展研究了新的化学镀Co-P的镀液和施镀条件，并报告了适于实用的镀液种类。从此在工业上展开了以磁性为目的化学镀技术的研究，化学镀不需要考虑电流、电压的分布，可以在复杂形状的基材上析出厚度均匀，而且磁性均匀的镀层。也可以在塑料等绝缘体表面上直接镀膜。由于这种技术不需要电源，电极仅简单地浸入镀液中进行操作。因此是很适于工业生产的方法。

可以用化学镀的金属有Ni、Co、Cu、Ag、Au、Pd及其合金。使用亚磷酸化合物及其衍生物、甲醛和胂等作还原剂。对软磁膜可以使用Ni-Fe-P系合金。这里主要介绍硬磁膜的化学镀，性能较好的有Co-P、Co-Ni-P、Co-Zn-P及Co-Mn-P等合金。

(1) 化学镀Co-P磁性膜

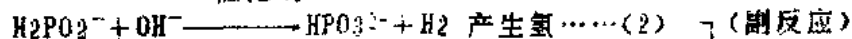
化学镀法是依靠镀液中的还原剂把金属离子还原析出的方法。例如Co-P的化学镀是按下述的化学反应进行的，即在基材表面上吸附着反应物，并各自具有不同电位(图6—1)形成局部电池。这种电动势成了反应驱动力，进行(1)~(3)式施镀过程的化学反应。其反应如果仅在溶液中进行则速度迟缓，但在基材表面上借助于催化剂活性的帮助则会加快进行。如果一旦开始析出镀膜，由于在初生镀膜本身的催化作用下使反应继续进行(自催化效应)。

催化剂

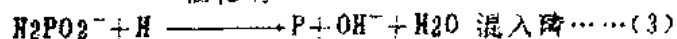


式中的X-络合物配位

催化剂



催化剂



化学镀Co液在酸性下由于施镀反应的速度很慢，所以要使用碱性镀液。在碱性溶液中为防止氧化钴沉淀则在镀液中加入络合剂。由于络合剂种类的不同，钴离子的络合形成状态也不同，则影响着反应速度等的析出动态，其结果影响着析出膜的形状、构造及磁性能等。可以利用的络合剂种类不多，如柠檬酸或酒石酸盐是主要的络合剂。表6—4列出了代表性的Co-P系镀液种类及标准施镀条件。

在表6—4的标准镀液条件中，变化镀液的pH值求出pH值与施镀速度之间的关系如图6—3所示。也就是说，由于使用的碱不同(NaOH或NH₄OH) 其反应速度

表6—4 化学镀Co液标准条件

操 作 \ 镀 液	A-T-10	A-U-10	C-T-9	C-C-7
CoSO ₄ (克分子/升)	0.05	0.05	0.05	0.05
NaH ₂ PO ₂ (克分子/升)	0.2	0.2	0.2	0.2
柠檬酸钠 (克分子/升)	—	0.2	—	0.2
酒石酸钠 (克分子/升)	0.5	—	0.5	—
(NH ₄) ₂ SO ₄ (克分子/升)	0.5	0.5	—	—
H ₃ BO ₃ (克分子/升)	—	—	0.5	0.5
pH	10(NH ₄ OH)	10(NH ₄ OH)	9(NaOH)	7(NaOH)
温 度 (°C)	90	90	90	90
施镀速度 (μm/h)	14 半光亮	10 光亮	15 半光亮	4 半光亮