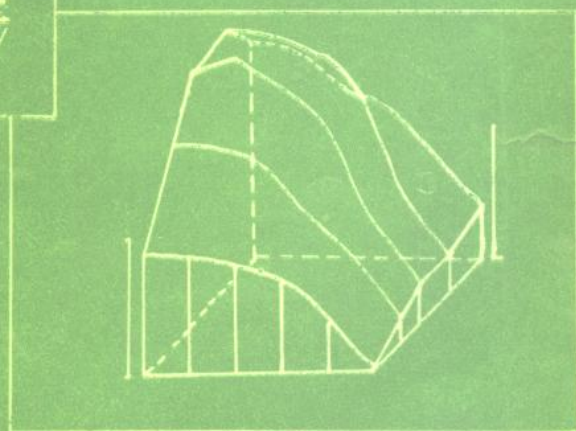
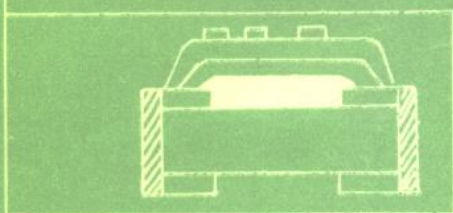


化学镀

及其应用



化学镀及其应用编辑组

化学镀及其应用

上

册

江苏工业学院图书馆
藏书章

化学镀及其应用

下

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 钛钨酸铅陶瓷化学镀	(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	(122)
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)

1. 化学镀膜的耐磨性与耐腐蚀性

1.1 化学镀膜的耐磨性

硬度同耐磨性的关系最密切。关于化学镀镍的硬度在JIS H 8645(化学镀镍-磷)标准中规定

(1) 镀膜硬度

评价镀膜的硬度有威氏硬度法和努氏硬度法。在ISO/DIS 4527标准中, 评价镀膜虽然只采用威氏硬度法, 但是, 当测试镀膜($30\mu\text{m}$ 以下)厚度时, 由于在同一负荷下采用努氏硬度法, 其压头侵入深度是采用威氏硬度法压头侵入深度的约二分

表1-1. 磷含量不同的镀膜热处理温度与硬度的关系(在氮气中)

热 处 理 温 度 (保温1小时) (%)	硬 度 Hv	
	磷含量 约8%	磷含量 约12%
不进行热处理	540	580
200	550	650
300	780	810
400	900	970
500	770	880
600	640	780

化学镀及其应用

表1-2. 热处理保温时间与硬度的关系 (在空气中)

	热处理温度(°C)	热处理保温时间(分)	硬度(Hv)
磷含量约8%	200	5	550
		10	550
		20	550
		30	550
		60	550
		100	560
	400	5	610
		10	880
		20	910
		30	900
		60	890
		100	880
	600	5	820
		10	750
		20	700
		30	660
		60	640
		100	620

之一左右，故在不影响材料底层的情况下就可获得准确的测试数据。无论采用哪种方法，均需求出准确的测试数据，镀膜厚度都必须在50 μm以上。镀膜的硬度根据

磷的含量而不同。例如，镀膜经过热处理后，就显示出如表1-1所示的硬度。由表中可知，热处理温度在400℃时硬度最高。热处理温度高于或低于400℃，硬度都低。其次，热处理温度与保温时间的关系示于表1-2。当热处理温度为200℃时，无论保温时间多长，都不会提高硬度。在400℃下保温20分钟硬度最高。在600℃下保温时间缩短到5分钟硬度最高，但保温时间进一步延长时，硬度随之下降。由此证明，硬度与热处理温度及其保温时间有着密切的关系。

(2) 镀膜的耐磨性

在JIS H 8503 (化学镀膜耐磨性试验方法)标准中规定了落砂磨损试验、喷射磨损试验、往复磨损试验、平板旋转磨损试验和两轮驱动磨损试验方法。按照JIS H 8645标准进行实验，由于试验面积小，采用往复磨损试验法，试验结果的复现性最好。当实施往复磨损试验时，要预先做好磨损试验的准备工作，例如，当负荷为400gf时，可使用400号碳化硅砂纸进行50DS(往复)磨，要求镀膜表面粗糙度基本保持原状。为此，镀膜厚度须在20μm以上。

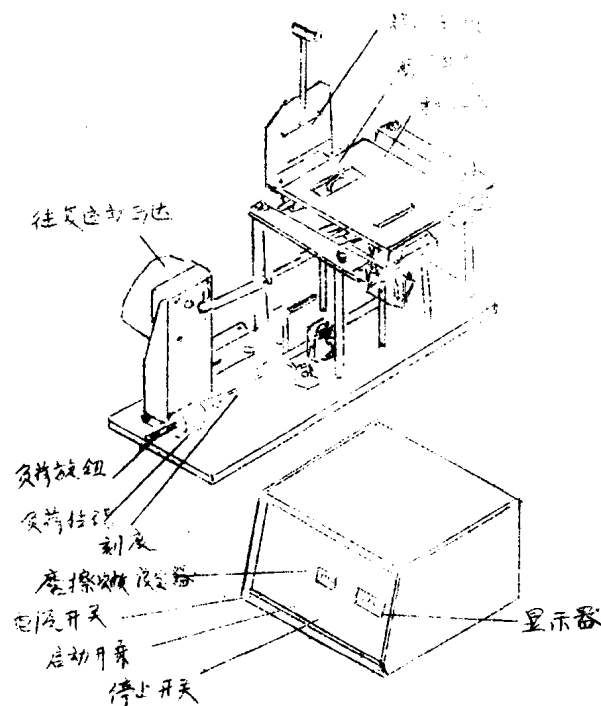


图1-1. 往复运动磨损试验设备

当采用往复磨损试验方法(图1-1)进行耐磨损试验时,作为评价方法,是用磨损 $1\mu\text{m}$ 所须的往复运动次数来表示。为此往复运动次数可定为200次或300次,经过往复运动这些次数后测量磨损量。然后用下面公式评价磨损特性。

$$\text{磨损特性 } WR = N / W_1 - W_2 (\text{DS} / \text{mg})$$

式中, N 为规定的往复运动次数, W_1 为磨损试验前的质量(mg), W_2 为规定往复运动次数后的质量(mg)。

在以上两种方法中,评价磨损特性的方法是依据磨损厚度,为此必须准确地测定镀膜厚度。由于在化学镀Ni-P时,必须根据P的含量来校正镀膜厚度,故很难准确地测出镀膜厚度。只能以测试磨损质量来获得正确的镀膜厚度。

在Fe、Cu、Al表面上进行化学镀Ni时的磨损量与研磨次数的关系示于图1-2、图1-3、图1-4。

测试的结果表明,无论在哪一种金属表面上施镀,都显示出镀膜越薄磨损量越小、镀膜越厚磨损量也越大的特性。

按负荷400gf进行试验时,使用400号碳化硅砂纸进行50DS(往复运动)研磨后,称量试片,然后按规定的次数进行磨损试验,结束后再称量试片,求出磨损量。

按给出的公式所求出的磨损特性示于表1-3。

表1-3. 化学镀Ni的磨损特性(当400DS时)

施镀材料的种类	不同镀膜厚度的磨损特性 (DS/mg)				
	$3\mu\text{m}$	$5\mu\text{m}$	$10\mu\text{m}$	$15\mu\text{m}$	$20\mu\text{m}$
铁	41.0	—	—	37.7	32.0
铜	—	—	44.0	41.7	37.4
铝	47.0	40.8	38.1	35.1	31.7

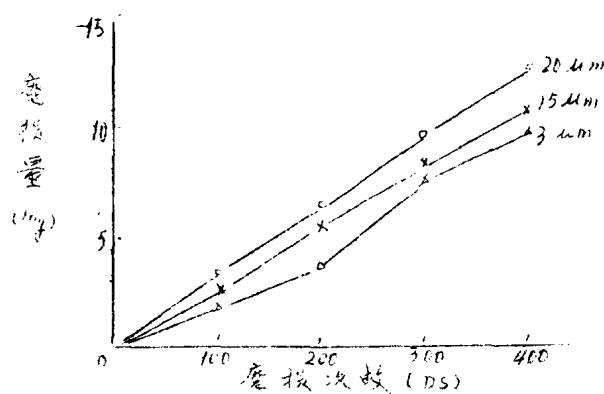


图1-2. 在Fe表面上化学镀Ni的磨损量与磨损次数的关系

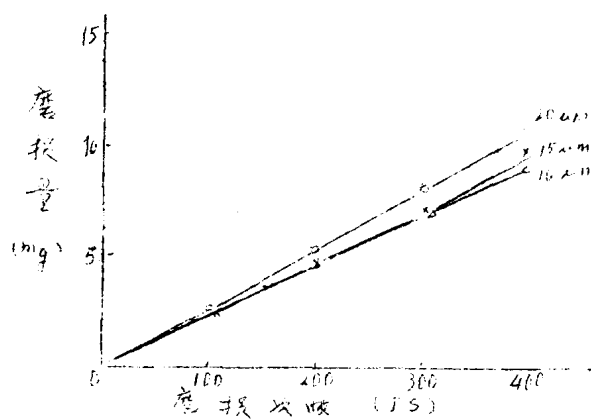


图1-3. 在Cu表面上化学镀Ni的磨损量与磨损次数的关系

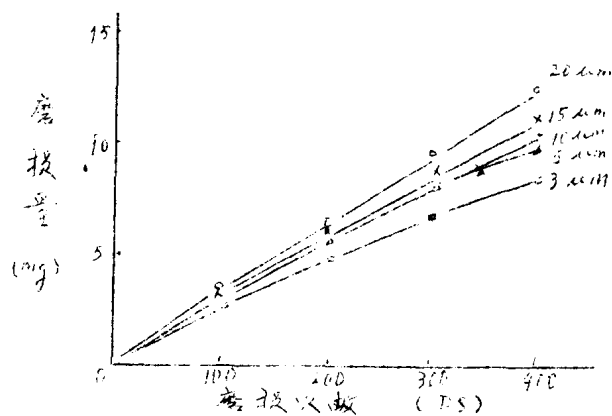


图1-4. 在Al表面上化学镀Ni的磨损量与磨损次数的关系

如表1-3所示, 磨损1mg的化学镀Ni膜, 可求出必要的往复运动次数。由表中可知, 薄的镀膜磨损特性好, 而且越接近施镀材料表面耐磨特性。

1.2 化学镀膜的耐腐蚀性

化学镀Ni-P膜的耐腐蚀性随其镀膜后处理的不同而有差异, 为了表示这种差异必须对化学镀Ni-P的后处理和外观予以评价。

作为通常的后处理, 可采用铬酸处理。没有进行该项处理时, 盐雾试验的结果与基体材料无关, 出现如表1-4所示的黄色干涉条纹。这是因镀膜氧化引起的干扰色, 而不是基底材料扩散引起的变化。当腐蚀到离基体材料表面 $10\mu\text{m}$ 以上厚度时, 发现镀膜的状态变差(基体材料是铁时, 镀膜腐蚀到离表面 $15\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 就能发现恶化)。除此之外, 在试验时间内不会出现问题。作为特殊的后处理见示于表1-5的铬酸盐处理。对从材料基体起的腐蚀变化, 是在材料铝、铁和铜的基底按00编号的上面实施厚度为 $3\mu\text{m}$ 的镀膜后, 进行24小时的盐雾试验获得的额定值(R.N)为9.8, 48小时为9.5, 64小时为9.2, 72小时为9.0。评价镀膜耐腐蚀性的标准, 一般认为很少出现人为误差。达到R.N 9.0, 试验时间至少需要72小时以上。

镀膜耐腐蚀性的好坏, 依赖于基底材料的粗糙度。通常, 粗糙度越小, 化学镀的气孔越少, 且耐腐蚀性也越好。由于材料基底的粗糙度与化学镀的耐腐蚀性有直接关系, 故在考虑粗糙度的同时, 也应定出盐雾试验时间。

盐雾试验不采用加铜和醋酸的盐雾加速腐蚀试验的理由是因为溶液中的Cu离子与化学镀Ni膜产生反应, 显示出褐色的干扰色, 很难判断材料基底的腐蚀, 故可参照JIS H 8617(镀Ni或镀Ni-Cr)标准实施镀Ni。

表1-4. 不经过后处理的化学镀Ni膜盐雾试验

材料基体	铝			铁			铜		
	10 μm	15 μm	20 μm	10 μm	15 μm	20 μm	10 μm	15 μm	20 μm
镀膜厚度									
20小时后	9.8-2	9.8-2	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化
40小时后	① 9.8-2	① 9.8-2	① 无变化	① 无变化	① 无变化	① 无变化	① 无变化	① 无变化	① 无变化
80小时后	② 9.8-2 生锈	② 9.8-2 生锈	② 9.8-2	3个 ③ 9.8-3	2个 ③ 9.8-1	2个 ③ 9.9-2	② 无变化	② 无变化	② 无变化
93小时后	9.8-2	9.8-2	9.8-2	② 9.5-3 ④	② 9-2 ④	9-2 ④	无变化	无变化	无变化
222小时后	9.5-2	9.8-2	9.8-2	9-3	8-2	8-2	无变化	无变化	无变化

① 产生黄色的干涉条纹 ② 整个变黄 ③ 产生针孔 ④ 生出白斑

化学镀及其应用

表1-5. 铬酸盐处理后的化学镀Ni盐雾试验

材料基体	铝 5052		铁 SPC	
	无变化	无变化	1块产生1个锈斑 2块无变化	无变化
16小时后	无变化	无变化	锈斑全显 9.8-2 2块无变化	无变化
24小时后	3块产生针孔 9.8-3	2块产生针孔 9.8-3	3块产生锈斑 9.8-3	3块产生锈斑 9.8-3
40小时后	出现白斑 9.8-3	3块出现白斑 9.5-2	9.8-3	9.8-2
48小时后	9.5-2	9.3-2	9.3-1	9.5-2
64小时后	9.3-2	9.3-1	9-1	9.3-1
72小时后	9-2	9-1	8-1	9-1
88小时后	8-2	9-1	8-1	9-1
95小时后				

2. 化学镀膜的导电性与磁特性

2.1 化学镀膜的导电性

讨论工业上引人注目的化学镀膜的导电性；有用于印刷线路板等布线用的电子元件和用于磁屏蔽上的铜膜要求有良好的导电性以及用于电阻器元件上的镍膜则要求电阻的特性。前者，广泛应用于以大型电子计算机为主的各种电子设备中的装配元件。后者因电阻值范围使其应用有一定限制。下面概述有关这方面的技术现状。

2.1.1 化学镀Cu膜的导电性

(1) 表2—1示出了各种金属在接近室温下的电阻率。由表可知，Cu的电阻率为 $1.67 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ，虽然它比银的电阻率低，可是其导电性能比金和铂等贵金属好。其电阻率比贵金属低，约是铝的60%左右，铁和镍的20%左右。另外，镀铜获得的导电膜，提高导电性除了用调整镀膜的厚度外，别无其它方法。

表2—1. 各种金属在室温附近的电阻率

金 属	电阻率 ($\times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$)
Ag	1.59
Cu	1.67
Au	2.35
Al	2.65
Co	6.24
Ni	6.86
Fe	9.71
Pt	10.6
Pd	10.8
Sn	11.0
Pb	20.7

表2-2. 各种镀膜的物理特性

项 目	焦磷酸铜电镀	硫酸铜电镀	用“叠加法”化学镀铜
抗拉强度 (Kgf/mm)	50~60	25~30	30~35
断裂拉伸率 (%)	3~6	6~12	8~12
MIT抗弯次数 (次)	1500~2100	1500~2000	800~1500
固有电阻率 * ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	1.8	1.94	1.78~1.82
孔内镀膜复盖率 ** (%)	70	70	100

*MIT抗弯强度试验机(JIS P8111),弯曲拐角 $\pm 135^\circ$ 、弯曲速度175次/min。

**采用基板厚1.6mm、孔径0.6mm的孔内镀膜复盖率测量值。

表2-2示出了采用各种施镀方法获得的铜膜的物理特性。表中的“叠加法”是采用化学镀铜仅在印刷线路板的平面或穿孔上形成导电带的制造方法(参照第8章),化学镀铜具有形成厚膜的可能性,而且镀铜膜的断裂拉伸特性比较好。

由表2-2可知,无论采用哪种镀膜方法,显示出的电阻率都比表2-1的金属铜高(约10%左右)一些,这就意味着在镀膜的结晶中存在许多晶格缺陷和晶界以及杂质(参照下一项)。另外,采用化学镀铜的方法比电镀铜的电阻率(化学镀铜至少要比硫酸铜电镀的电阻率低)要低。

其次,照片2-1示出了各种镀铜膜的典型断面图。人们知道,锻制后经过退火的铜,结晶大小为几十 μm 左右,电镀铜膜的结晶最小,约1 μm 左右,而化学镀铜膜的结晶在上述两者之间。虽然也依据光亮剂和稳定剂的种类与浓度或其它施镀条件而有些变化,但电阻率主要与镀膜的结晶尺寸或者晶界密度的变化有关。总之,上面所综述的理由还不十分充分,今后必须做进一步的研究。

(2)基村的性质和镀膜厚度的影响

化学镀铜膜比电镀更容易受到基村表面的影响。由照片2-1所示,其结晶状态是在施镀初期膜厚达到5 μm 时,呈现出取向生长的微小结晶,再增加镀膜厚度,最初是根据镀液和施镀条件形成固有的结晶状态(结晶大小在几 μm 左右)。不过,有关这一过程的电性能变化的详细研究还没有公开报导。只是逢坂等人对化学镀铜的