

工艺研究

## PCB 上化学镀银的研究

胡立新<sup>1</sup>, 占稳<sup>1</sup>, 寇志敏<sup>1</sup>, 武瑞黄<sup>1</sup>, 欧阳贵<sup>2</sup>

(1. 湖北工业大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430068;

2. 武汉材料保护研究所, 湖北 武汉 430030)

**[摘要]** 选择甲基磺酸作为化学镀银的酸性体系, 考察了主盐、各种添加剂和相关工艺条件对镀层厚度及其质量的影响。结果表明在  $\text{AgNO}_3$  浓度为 2.5g/L, 甲基磺酸的质量分数占 12%, 反应时间为 5min 等条件下, 所得到的镀层均匀银白光亮, 厚度为 0.16 $\mu\text{m}$ 。该工艺适用于印制电路板(PCB)上的焊接处理。并利用原子力显微镜对镀层表面形貌的检测考察了影响镀层质量的某些因素。

**[关键词]** 印制电路板; 化学镀银; 甲基磺酸; 原子力显微镜; 质量检验

**[中图分类号]** TQ153.1

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)05-0045-04

## Study on Electroless Silver Plating on PCB

HU Li-xin<sup>1</sup>, ZHAN Wen<sup>1</sup>, KOU Zhi-min<sup>1</sup>, WU Rui-huang<sup>1</sup>, OU Yang-gui<sup>2</sup>

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;

2. Wuhan Research Institute of Materials Protection, Wuhan 430030, China)

**[Abstract]** It's researched that methane sulfonic acid was used to be a acid system at electroless silver plating. Main salt, some additives and correlative technics which could affect the thickness and quality of plating surface were investigated. The result shows that the plating surface obtained at  $\text{AgNO}_3$  2.5g/L, methane sulfonic acid 12% (wt), reaction time 5min and so on, of which the thickness was up to 0.16 $\mu\text{m}$ , is symmetrical and silvery white. The process can apply at weld which is a procedure on PCB. Furthermore, some factors which may affect the quality of plating surface were discussed by characterizing of surface appearance with atomic force microscopy (AFM).

**[Key words]** PCB; Electroless silver plating; Methane sulfonic acid; Atomic force microscopy; Quality testing

## 0 引言

印制电路板(PCB)制造的最后工序是对表面进行可焊性处理。银层有着良好的可焊、耐候和导电性能<sup>[1]</sup>。使用置换化学镀银能改进现今广泛使用的热风整平工艺中存在的缺陷, 满足社会对高技术和环境友好的要求<sup>[2-3]</sup>。

甲基磺酸性体系已应用于其它方面化学镀<sup>[4-5]</sup>, 但在化学镀银中的报道极其少见。它能提高配方的稳定性, 方便调节酸值和废水的处理<sup>[6]</sup>。本试验以甲基磺酸作为化学镀银的酸性体系, 通过单因素试验研究该体系合适的工艺条件, 期望得出具有银白光亮, 厚度超过 0.15 $\mu\text{m}$  的镀层。并使用原子力显微镜、测厚仪等仪器对镀层进行了检测。

## 1 试验

### 1.1 试验材料

选用 30mm × 20mm × 1mm 的紫铜片作为基体材料, 市购。

**[收稿日期]** 2008-06-23

**[作者简介]** 胡立新(1966-), 男, 湖北浠水人, 副教授, 硕士, 研究方向为应用电化学。

### 1.2 工艺流程

试样 → 化学除油<sup>[7]</sup> → 两次水洗 → 酸洗(微蚀)<sup>[7]</sup> → 蒸馏水洗 → 预浸 → 化学镀银 → 水洗 → 吹干。

### 1.3 镀液配制

1) 配制 10g/L 的  $\text{AgNO}_3$  溶液 200mL, 存放于棕色瓶中备用; 将 70% 的甲基磺酸稀释成 30% 配制 250mL 备用; 配制好一定浓度的添加剂包括丙烯硫脲、硫脲、聚乙二醇 600、聚乙二醇 6000、尿素、柠檬酸铵、柠檬酸、OP 乳化剂、氨水、乙醇和一些添加剂选择备用。

2) 取容积为 100mL 的烧杯, 用移液管分别取甲基磺酸、各种不同添加剂和  $\text{AgNO}_3$  溶液, 配制成镀银液。

3) 试用某种添加剂时候, 可即时配制, 通过对比试验, 观察对其镀层表面的影响, 从而判断其在镀液中的作用。

4) 配制好 100mL 镀银液, 在室温下, 将 pH 值调节至 1 左右, 将预处理好的紫铜片浸入其中, 控制反应时间, 一般为 10 ~ 15min, 目测紫铜片被银层覆盖的速度、均匀度、亮度、表面杂质、覆盖面积等宏观现象, 并做好详细记录。

### 1.4 试验检测

1) 镀银层厚度测试 使用武汉材料保护所的 ZD-B 智能电解测厚仪对银层厚度进行测量。

2) 镀层结合力测试<sup>[5]</sup> 在 10mm × 10mm 的镀银层表面上,用刀具以 1mm 间距纵横切割成尺寸为 1mm 的小块 100 个,然后在该表面上粘贴粘结胶带,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) 镀层的微观表面测试 采用上海卓伦微纳米设备有限公司 MICRONANO-III 原子力显微镜 (AFM) 观察镀层表面形貌 (放大 3000 倍),判断镀层的粗糙度和均匀程度。通过以上测试以及镀层的表面特征来判断镀层的优劣。

## 2 结果与讨论

### 2.1 各组分对镀层性能的影响

通过单因素试验讨论各组分不同加入量对镀层的影响。试验中的基础配方: 2.5g/L AgNO<sub>3</sub>、8g/L 聚乙二醇 600、10% 的甲基磺酸、1.5g/L 硫脲、2.5g/L 柠檬酸、镀液温度 15℃、pH 为 0.5~1,反应时间以铜片全部镀上银层的时间来计量。

#### 2.1.1 AgNO<sub>3</sub> 浓度的影响

AgNO<sub>3</sub> 浓度与反应速度和镀层厚度关系密切,AgNO<sub>3</sub> 含量对镀层的影响情况见表 1,银的沉积速率随镀液中硝酸银浓度的升高而上升。由表 1 可见,当 AgNO<sub>3</sub> 浓度为 2.5g/L 时,镀层厚度已经不再显示铜的颜色,说明银在铜表面的沉积已经达到一定的要求。AgNO<sub>3</sub> 浓度再增加时,沉积过程反而受到阻碍,难以进行。这时反应速度不仅明显减慢,镀层厚度也有所减小。AgNO<sub>3</sub> 浓度定为 2.5g/L 较为合适。

表 1 AgNO<sub>3</sub> 浓度对镀层的影响  
Table 1 Effect of AgNO<sub>3</sub> on plating surface

AgNO <sub>3</sub> 质量浓度 (g · L <sup>-1</sup> )	反应时间/min	镀层厚度/μm	镀层质量
1.5	5	0.06	灰白、有黄斑。
2	3	0.11	灰白、有黄斑。
2.5	2.5	0.15	银白、光亮。
3	3	0.08	银白
3.5	3.5	0.08	银白

#### 2.1.2 柠檬酸盐的影响

柠檬酸铵作为络合剂能控制反应的速度和镀层质量<sup>[8]</sup>。考察它在本体系中对镀层的影响情况见表 2。由表 2 说明,当柠檬酸铵质量浓度控制在为 2.5g/L 时,反应速度比较缓和,同时镀液中没出现白色沉淀,银在铜片上沉积时从边缘向中心延生,镀层效果较好。

表 2 柠檬酸用量对镀层的影响  
Table 2 Effect of citric acid on plating surface

柠檬酸铵质量 浓度/(g · L <sup>-1</sup> )	反应时间/min	镀层质量
1.5	0.5	银白、略带黄斑。
2	1	银白、略带黄斑。
2.5	3	银白、光亮。
3	4	镀液开始出现少量白色沉淀, 镀层上有层雾白。

#### 2.1.3 聚乙二醇的影响

添加适当的表面活性剂可使镀层变得均匀光亮,探讨了聚

乙二醇 600 对镀层的影响,见表 3。由表 3 的现象说明,聚乙二醇 600 能使银沉积反应均匀布置在铜片的表面,反应比较缓和,很好地控制了激烈的反应,得到光亮银白的镀层。当含量控制在 8g/L 时,镀层综合效果较好。

表 3 聚乙二醇 600 用量对镀层的影响  
Table 3 Effect of Polyethylene glycol 600 on plating surface

聚乙二醇 600/(g · L <sup>-1</sup> )	反应时间/min	镀层质量
5	3	银白、较均匀、带黄斑
6	4	较光亮、银白、较均匀、黄斑
8	5	较光亮、银白、均匀、镀层较厚
10	8	较光亮、银白、均匀

#### 2.1.4 硫脲的影响 (见表 4)

硫脲是化学镀银液中最重要组分之一<sup>[9]</sup>,若无硫脲,则银不容易在紫铜片表面附着。试验曾尝试了丙烯硫脲的作用,与硫脲的效果相似。虽然硫脲是关键组分,但是从表 4 的结果可以发现,用量增加到 2g/L 以上的时候,镀层厚度不仅不再增加,反而有白色沉淀产生覆盖在银层表面,虽然经擦去质量较好,但是已有杂质产生,所以硫脲用量保持在 1.5g/L 左右。

表 4 硫脲的加入量对镀层的影响  
Table 4 Effect of Thiourea on plating surface

硫脲/(g · L <sup>-1</sup> )	镀层厚度/μm	镀层质量
1	0.10	银白、光亮。
1.5	0.14	银白、光亮。
2	0.14	银白略带雾白,微量白沉。 淀在镀层表面,擦去可光亮。
2.5	0.13	银白带雾白,较多白沉淀覆盖 表面,擦去可光亮。

#### 2.1.5 甲基磺酸的影响 (见表 5)

甲基磺酸的用量决定了镀液的 pH 值,同时保证了镀液的稳定。由表 5 的结果表明,甲基磺酸在镀液中用量不够,则无法使镀银反应顺利完成,这可能是由于 pH 值发生变化所引起的。同时在试验中发现,当甲基磺酸用量小于 8% 时,溶液中出现了白色沉淀,当继续加甲基磺酸时,白色沉淀自然消失。所以甲基磺酸的量至少控制在 12% 以上。

表 5 甲基磺酸对镀层的影响  
Table 5 Effect of methane sulfonic acid on plating surface

甲基磺酸用量 (质量分数)/%	反应时间	镀层质量
5	10min, 镀速很慢。	颜色发暗,铜底色。
8	10min, 镀速仍很慢。	灰白,但可见铜底色。
10	8min, 缓和。	光亮、银白。
12	5min, 缓慢。	光亮、银白、无黄斑。

## 2.2 工艺条件对镀液性能的影响

### 2.2.1 施镀时间对镀层厚度的影响

置换镀银反应是靠铜溶解放出电子使银络离子还原的反应,它并不存在外加的还原剂,因此,银层厚度不可能无限上升,而是到一定时间后就趋于恒定,或者说当铜表面完全为银覆盖后,置换反应就不再进行,此时银层也就到达了极限的厚度。在

反应时间分别为 0.5、1、2、3、5、8 min 时检测镀层厚度,并作出施镀时间与镀层厚度关系的曲线见图 1。

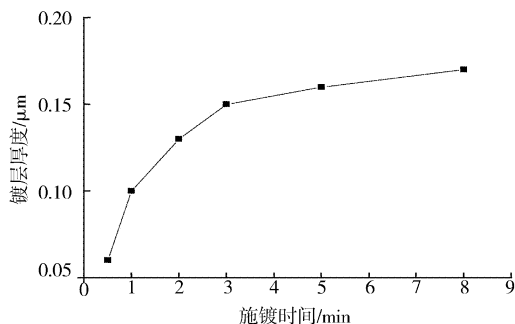


图 1 施镀时间对镀层厚度的影响

Figure 1 Effect of plating time on the thickness of plating surface

### 2.2.2 pH 对镀液性能的影响

研究了不同 pH 值对镀锡层厚度的影响,使用甲基磺酸和氨水来调节镀液 pH 值。在镀液温度 15℃,反应时间为 10min 下,得出如图 2 的结果。由图 2 可知,镀层厚度随着 pH 值的增加,先增大后减小。当 pH 值达到 0.8 时,镀层厚度达到最佳。

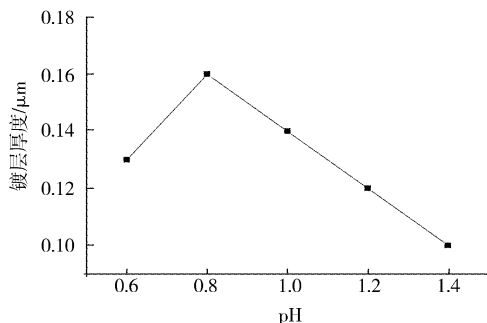


图 2 pH 值对镀层厚度的影响

Figure 2 Effect of pH on the thickness of plating surface

### 2.2.3 温度对镀液性能的影响

化学反应的速度通常会随着反应温度的升高而加快,置换反应也同样遵照这一基本规律。但是,当温度达到 40℃ 时,镀层表面容易出现焦黄镀层,温度达到 30℃ 时反应速度已经很快了,实际上当温度在 15℃ 时就可以较好地完成反应。

## 3 镀层性能检测

### 3.1 镀层厚度测试

按照最后确定的配方,测量出不同反应时间的镀层厚度,见表 6。从表 6 可以看出,反应 5min 后,镀层厚度已经达到要求。

表 6 反应时间与厚度的关系

Table 6 The relation of plating time and thickness

反应时间/min	0.5	1	2	3	5	8
镀层厚度/μm	0.06	0.10	0.13	0.15	0.16	0.17

### 3.2 结合力测试

选择优化的配方,用施镀 8min 的样品做结合力性能测试。将粘在银层上的胶带用力撕下后,仅在边缘处掉下一小块皮,说明镀层与基体结合力较好。

### 3.3 镀层的微观表面测试

#### 3.3.1 不同沉积时间的镀层微观表面

选择施镀 0.5min 和 8min 的样品作对比试样,用原子力显微镜观测其表面形貌。当沉积 0.5min 时,如图 3a,镀层很细腻均匀,但是由于沉积的银层含量少,表现得比较模糊;当沉积反应 8min 时,图 3b 上侧的白色条状部分是镀层微粒较为突起造成的,其它区域则较为均匀,可以看出,镀层表面致密,对基材覆盖比较明显。

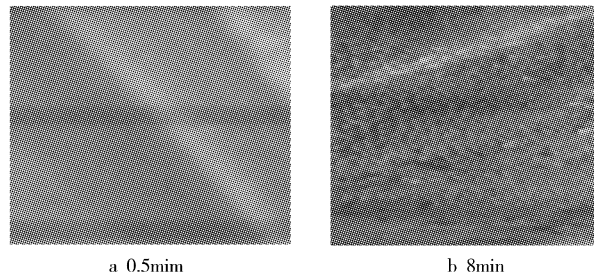


图 3 不同反应时间的镀层微观表面

Figure 3 The microcosmic surface at different reaction time

#### 3.3.2 预处理对镀层的影响

预处理的好坏也直接影响着镀层的质量。选择前处理中常见的操作不完善的 2 个样品,如果在前处理完成后紫铜片表面留有未擦掉的手印,图 4 中表面为对应的右上角有小块暗淡的部分,表面镀层在此部分凹陷下去,说明此处银没有与其它部分均匀地沉积在上面。图 5 中有部分狭长的深黄色的斑纹,这是镀层自身的机械刮痕。

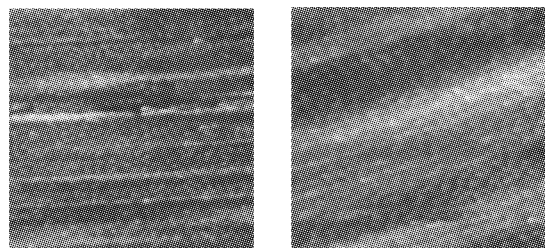


图 4 带指印样品的微观表面 3 000 ×

图 5 带机械刮痕样品的微观表面 3 000 ×

Figure 4 Microcosmic surface

Figure 5 Microcosmic surface

of sample with fingerprint of sample with mechanical scratching

#### 3.3.3 不同分子量聚乙二醇对镀层的微观影响 (见图 6)

比较了含有 1g/L 聚乙二醇 600 和含 1g/L 聚乙二醇 6000 下的试验结果。由图 6 的微观形貌表明,前者得到的镀层非常粗糙;而使用一定的聚乙二醇 6000 可使银在铜层上覆盖均匀、细致。高分子量的聚乙二醇分散性能比低分子量要好,它可使金属络合物在溶液各处分散开来,从而有利于置换反应铜片表面扩散发生,从而使银均匀地沉积在基体表面<sup>[10]</sup>。

## 4 结 论

试验得到了置换化学镀银的新配方是:2.5g/L AgNO<sub>3</sub>, 12% 的甲基磺酸, 1g/L 聚乙二醇 6000, 1.5g/L 硫脲, 2.5g/L 柠檬酸铵, 镀液温度为 15℃, pH 值为 0.5 ~ 1, 沉积时间为 8min。该镀液能均匀起镀, 缓和沉积, 得到的镀层均匀, 呈银白色、光亮、无黄斑, 厚度达到 0.17μm。银层与基体的结合力较好。

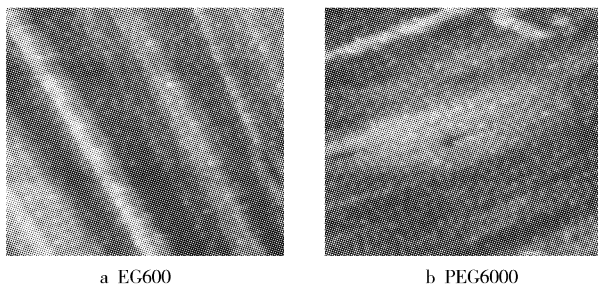


图6 不同分子量聚乙二醇对镀层的微观影响 3 000 ×  
Figure 6 The effect of different mole cular weigh  
of PEG on microcosmic surface of coating

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 王丽丽. 置换型化学镀银液[J]. 电镀与精饰, 2003, 25(1): 39-41
- [2] 孙世铭. 化学镀镍/浸金、化学镀银和化学镀锡在 PCB 中的应用 [A]. 2005 年上海市电镀与表面精饰学术年会论文集 [C]. 上海: 上海市电镀协会, 2005. 160-162
- [3] 樊江莉, 赵国鹏, 温青. 化学镀可焊性 Sn-Pb 合金的工艺研究[J]. 材料保护, 2001, 34(7): 24-36
- [4] 靳佳琨. 添加剂对甲基磺酸盐镀锡电沉积过程的影响[J]. 表面技术, 2007, 36(5): 53-55
- [5] 王亚雄, 黄迎红. 甲基磺酸盐在锡及锡基合金镀层中的应用现状 [J]. 电镀与精饰, 2008, 27(2): 26-29
- [6] Sulka G D, Jaskuła M. Effect of sulphuric acid and copper sulphate concentrations on the morphology of silver deposit in the cementation process[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(27): 6 111-6 119
- [7] 屠振密, 韩书梅, 杨哲, 等. 防护装饰性镀层[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 38-40
- [8] Zarkadas G M, Stergiou A, Papanastasiou G. Influence of citric acid on the silver electrodeposition from aqueous AgNO<sub>3</sub> solutions[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(25): 5 022-5 031
- [9] Marcos May, Silvia Gonzalez, Francesc Illas. A systematic density functional study of ordered sulfur overlayers on Cu(111) and Ag(111): Influence of the adsorbate coverage[J]. Surface Science, 2008, 602(4): 906-913
- [10] 陈步明, 郭忠诚, 杨显万. 表面活性剂对空心玻璃微珠化学镀银影响的研究[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(2): 25-28

### 《材料保护》对读者

#### 如是说——

我是一本 1960 年出生的老牌杂志, 走过了近 50 年的辉煌历程。过去、现在和未来, 我一贯履行:

1. **专业齐全。**每期含有金属非金属镀覆(电镀、化学镀、转化膜); 腐蚀与防护(理论与实际); 涂料与涂装(研究与施工); 热喷涂技术(成套工程)技术。其范围涉及到材料表面处理的所有专业。

报道的内容有一定的深度和广度, 适用于各类读者。读者可以从我这里获得基础理论知识和实用技能。

2. **读者至上。**向各类提供读者全方位的信息: 从行业发展动向、科研成果, 到实际应用、施工技术以及行业活动(会议、招聘)。

我的目标是: 让读者掌握有效的信息; 免费提供一切咨询。

3. **作者有用。**发表文章经济效益和社会效益是最好的, 理由有二: (1) 我是中国核心期刊, 发表的文章被国内外众多期刊所收录; (2) 我能将各位作者的成果推向全国各企业。

2009 年我还是大家的好朋友。我的邮局订阅代号是: 38-30

如果愿意, 可以直接至函编辑部直接找到订阅。

地址: 武汉市宝丰二路 126 号 邮政编码: 430030

联系人: 王 宇

### 欢迎订阅《电镀与环保》

《电镀与环保》是我国表面处理领域内有影响的、技术上具有一定先进性与实用性的专业杂志之一。从 1988 年起即被中国科技情报所列为该所国家科委委托项目所用的统计用期刊。现是中国科学引文数据库来源期刊与中国学术期刊综合评价数据库来源期刊。美国《化学文摘》(CA) 和英国《表面处理技术文摘》(STTA) 经常摘发《电镀与环保》所发文章的文摘或题录。因此, 刊物在海外也有一定影响。

《电镀与环保》杂志先后荣获国家优秀科技期刊三等奖和中国轻工业部优秀科技期刊一等奖; 中国轻工业总会优秀科技期刊二等奖和上海市优秀科技期刊三等奖。2001 年, 《电镀与环保》杂志列入“中国期刊方阵”(社会效益、经济效益) 双效期刊名单。

《电镀与环保》的常设栏目有: 电镀、化学镀、涂装、阳极氧化膜、化学转化膜、污染治理、分析测试、经验、文摘、产品介绍、简讯等。

《电镀与环保》系双月刊, 单月底出版, 邮局发行(报刊代号 4-328)。国内订户每本定价 5.00 元, 全年 30 元(港澳台地区 15 美元)。也可汇款到编辑部补订。国外订户全年 25 美元。

编辑部地址: 上海市余姚路 607 弄 19 号

邮政编码: 200042

电话/传真: (021) 62303415/62318942

电子邮件: ddyhb@online.sh.cn