

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102268701 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 07

(21) 申请号 201110219268. 0

(22) 申请日 2011. 08. 02

(71) 申请人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市鼓楼区汉口路
22 号

(72) 发明人 赵健伟

(74) 专利代理机构 江苏圣典律师事务所 32237

代理人 贺翔

(51) Int. Cl.

C25D 3/46 (2006. 01)

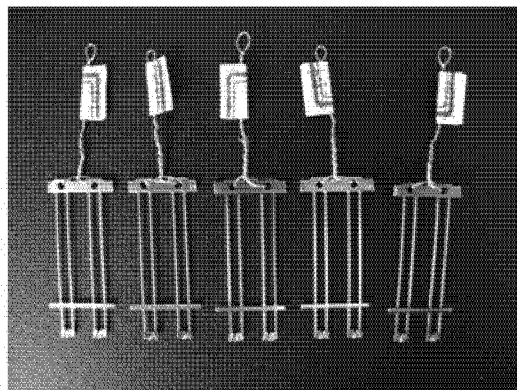
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种光亮无氰镀银电镀液及其配制方法

(57) 摘要

本发明公开了一种光亮无氰镀银电镀液,原料配方由以下质量浓度的各组分组成:50~800mg/L 光亮剂、25~60g/L 银离子来源物、130~190g/L 配位剂、10~40g/L 支持电解质和10~50g/L 镀液 pH 调节剂;其中,光亮剂为氨基酸类化合物、咪唑、聚乙二醇、喹啉衍生物、糖精中的一种或几种。与现有技术相比,本发明的突出优点包括:镀液稳定且毒性低,极少用量的光亮剂就能显著改善镀液性能和镀层质量。镀层结晶细致且结合力良好,表面平整、光亮、抗变色性好,可满足装饰性电镀和功能性电镀等多领域的应用,具有很好的实用性,能够产生很好的经济效益和社会效益。



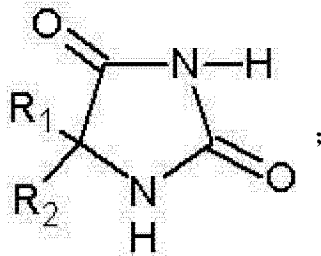
1. 一种光亮无氰镀银电镀液,其特征在于:原料配方由以下质量浓度的各组分组成:50~800 mg/L 光亮剂、25~60 g/L 银离子来源物、130~190 g/L 配位剂、10~40 g/L 支持电解质和 10~50g/L 镀液 pH 调节剂;其中,光亮剂为氨基酸类化合物、咪唑、聚乙二醇、喹啉衍生物、糖精中的一种或几种。

2. 根据权利要求 1 所述的光亮无氰镀银电镀液,其特征在于:所述的光亮剂为 50~500mg/L 氨基酸类化合物、10~100mg/L 聚乙二醇、0~200mg/L 咪唑的浓度、0~200mg/L 喹啉衍生物和 0~200mg/L 糖精中的一种或几种。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的光亮无氰镀银电镀液,其特征在于:所述的氨基酸类化合物为蛋氨酸,组氨酸,色氨酸,丝氨酸中的一种或几种的任意比例混合。

4. 根据权利要求 1 所述的光亮无氰镀银电镀液,其特征在于:所述银离子来源物为氯化银、硝酸银或硫酸银中的一种。

5. 根据权利要求 1 所述的光亮无氰镀银电镀液,其特征在于:所述配位剂为乙内酰脲或其衍生物,其通式是:



式中 R1、R2 各自独立,可以相同或不同,为氢、烷基、烷氧基或者羟基,其中所述烷基部分含有 1~3 个碳原子。

6. 根据权利要求 1 所述的光亮无氰镀银电镀液,其特征在于:所述支持电解质为碳酸钾、柠檬酸钾、硝酸钾中的一种。

7. 根据权利要求 1 所述的光亮无氰镀银电镀液,其特征在于:所述镀液 pH 调节剂为氢氧化钾、氢氧化钠或氢氧化钾与氢氧化钠的混合。

8. 根据权利要求 1 所述的光亮无氰镀银电镀液,其特征在于:所述的电镀液 pH 值范围为 8~11。

9. 一种配制权利要求 1 所述光亮无氰镀银电镀液的方法,其特征在于:先将配位剂、支持电解质和电镀液 pH 调节剂用部分水溶解,按照所述原料配方混合均匀;冷却至室温,再缓慢加入银离子来源物,搅拌至溶液澄清;然后向其中加入光亮剂,最后加入剩余水,搅拌均匀后静置,即可。

一种光亮无氰镀银电镀液及其配制方法

技术领域

[0001] 本发明属于电化学镀银技术领域,涉及用于镀银的无氰型电镀液,具体涉及一种光亮无氰镀银电镀液及其配置方法。

背景技术

[0002] 镀银层具有很高的导电、导热性,焊接性能好,对有机酸和碱的化学稳定性高,且其价格相对于其他贵金属较便宜,已广泛应用于电子工业、装饰品、餐具和各种工艺品等领域。由于具有电流效率高、分散能力好、覆盖能力强、镀层结晶细致等优点,迄今为止,国内外大多还是采用有氰镀银工艺电镀银层。但氰化物镀银液具有剧毒性,严重污染环境,危害生产者的健康,而且废液处理成本较高,所以人们希望用其他电镀工艺来取代氰化物电镀银工艺。各国电镀工作者们一直致力于无氰镀银的研究,同时也申请了一些专利,例如美国专利 US6251249 提出在烷基磺酸、烷基磺酰胺或烷基磺酰亚胺无氰镀银液中,用有机硫化物和有机羧酸做光亮镀银的光亮剂,日本专利 JP9641676 提出在烷基磺酸镀银中用非离子表面活性剂做晶粒细化剂,加拿大专利 CA1110997 提出甲磺酸酸性无氰镀银工艺,并用含氮的羧酸或磺酸型两性表面活性剂做晶粒细化剂,用各种醛和含 C=S 键的化合物做光亮剂等,这些镀液在一定程度上改善了镀层表格形貌,却使镀层性能变坏,主要表现在镀层结晶不够细腻平滑,镀层纯度降低、硬度过高等。中国专得文献 ZL200710009207.5 公开一种无氰镀银镀液,其特征在于所述电镀液的原料配方各组分的质量浓度为:含有银的无机盐或有机盐 1~200 g/L,嘌呤类配位剂 1~800 g/L,支持电解质 1~200 g/L,镀液 pH 调节剂 0~550 g/L 及电镀添加剂体系。制备方法为:将各组分按照所述原料配方按照次序混合均匀,制成无氰镀银电镀液;溶液温度调节为 10~60℃。

[0003] 上述实验室探索中虽提出了一些无氰镀银体系,但是仍然没有一种能够取代氰化物镀银的方案。这些无氰镀银工艺普遍存在的问题主要有以下三个方面:1) 镀层性能不能满足工艺要求。尤其是工程性镀银,比起装饰性镀银有更多的要求。例如镀层结晶不如氰化物细腻平滑;或者镀层纯度不够,镀层中夹杂有机物,导致硬度过高、电导率下降等;还有焊接性能下降等问题。这些对于电子电镀来说都是很敏感的问题。有些无氰镀银由于电流密度小,沉积速度慢,不能用于镀厚银,更不要说用于高速电镀。2) 镀液稳定性问题。许多无氰镀银镀液的稳定性都存在问题,无论是碱性镀液还是酸性镀液或是中性镀液,不同程度地存在镀液稳定性问题,给管理和操作带来不便,同时使成本也有所增加。3) 工艺性能不能满足电镀加工的需要。无氰镀银往往分散能力差,阴极电流密度低,阳极容易钝化,使得在应用中受到一定限制。

发明内容

[0004] 发明目的:针对现有技术中存在的不足,本发明的目的是提供一种光亮无氰镀银电镀液,镀液稳定且毒性低,镀层结晶细致且结合力良好,表面平整、光亮、抗变色性好,可满足装饰性电镀和功能性电镀等多领域的应用。本发明的另一目的是提供上述光亮无氰镀

银电镀液的配制方法。

[0005] 技术方案：为了实现上述发明目的，本发明采用的技术方案如下：

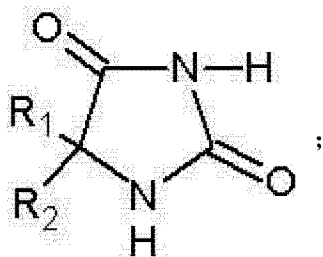
一种光亮无氰镀银电镀液，原料配方由以下质量浓度的各组分组成：50~800 mg/L 光亮剂、25~60 g/L 银离子来源物、130~190 g/L 配位剂、10~40 g/L 支持电解质和 10~50g/L 镀液 pH 调节剂；其中，光亮剂为氨基酸类化合物、咪唑、聚乙二醇、喹啉衍生物、糖精中的一种或几种。

[0006] 所述的光亮剂为 50~500mg/L 氨基酸类化合物、10~100mg/L 聚乙二醇、0~200mg/L 咪唑的浓度、0~200mg/L 喹啉衍生物和 0~200mg/L 糖精中的一种或几种。

[0007] 所述的氨基酸类化合物为蛋氨酸，组氨酸，色氨酸，丝氨酸中的一种或几种的任意比例混合。

[0008] 所述银离子来源物为氯化银、硝酸银或硫酸银中的一种。

[0009] 所述配位剂为乙内酰脲或其衍生物，其通式是：



式中 R1、R2 各自独立，可以相同或不同，为氢、烷基、烷氧基或者羟基，其中所述烷基部分含有 1~3 个碳原子。

[0010] 所述支持电解质为碳酸钾、柠檬酸钾、硝酸钾中的一种。

[0011] 所述镀液 pH 调节剂为氢氧化钾、氢氧化钠或氢氧化钾与氢氧化钠的混合。

[0012] 所述的电镀液 pH 值范围为 8~11。

[0013] 一种配制光亮无氰镀银电镀液的方法：先将配位剂、支持电解质和电镀液 pH 调节剂用部分水溶解，按照所述原料配方混合均匀；冷却至室温，再缓慢加入银离子来源物，搅拌至溶液澄清；然后向其中加入光亮剂，最后加入剩余水，搅拌均匀后静置，即可。

[0014] 有益效果：与现有技术相比，本发明的突出优点包括：镀液稳定且毒性低，极少用量的光亮剂就能显著改善镀液性能和镀层质量。镀层结晶细致且结合力良好，表面平整、光亮、抗变色性好，可满足装饰性电镀和功能性电镀等多领域的应用，具有很好的实用性，能够产生很好的经济效益和社会效益。

附图说明

[0015] 图 1 是挂镀后的发光二极管引线框架镀银样品图；

图 2 是喷镀后的集成电路引线框架样品图；

图 3 是银包铜线与不同粗细的铜线的电镀效果挂镀后的比较图；

图 4 是挂镀后的铜链样品图。

具体实施方式

[0016] 下面结合具体实施例对本发明做进一步的说明。

[0017] 实施例 1

一种光亮无氰镀银电镀液,原料配方由以下质量浓度的各组分组成:300 mg/L 糖精、500 mg/L 蛋氨酸、30 g/L AgNO_3 、180 g/L 乙内酰脲、17 g/L KNO_3 、10 g/L NaOH。

[0018] 先将配位剂乙内酰脲、支持电解质 KNO_3 和电镀液 pH 调节剂 NaOH 用部分水溶解,混合均匀;冷却至室温,再缓慢加入银离子来源物 AgNO_3 ,搅拌至溶液澄清;然后向其中加入光亮剂糖精和蛋氨酸,最后加入剩余水,搅拌均匀后静置,即可。

[0019] 在电镀过程中,将镀液维持在 50°C 。然后,将经过预处理的金属基底接入电路并浸入电镀液中,电流密度 1 A/dm^2 ,采用施镀方式为挂镀,得到发光二极管引线框架镀银样品。LED 引线框架的挂镀效果,如图 1 所示,电镀的工作电流可以达到 1 A/dm^2 ,镀层厚度可以在 $5\sim 10\text{mm}$,目视光亮性好。

[0020] 实施例 2

一种光亮无氰镀银电镀液,原料配方由以下质量浓度的各组分组成:10 mg/L 聚乙二醇、500 mg/L 组氨酸、42 g/L AgCl 、190 g/L 5-甲基乙内酰脲、24 g/L K_2CO_3 、14 g/L KOH。

[0021] 采用上述配方并采用实施例 1 的制备方法进行制备,得到光亮无氰镀银电镀液,控温 $10\sim 80^\circ\text{C}$,在 $50\sim 80\text{ A/dm}^2$ 电流密度下,采用喷镀的施镀方式进行集成电路引线框架镀银样品喷镀。不同电流密度下集成电路引线框架镀件的形貌和显微结构,如图 2 所示,集成电路的框架引线中一般需要高速电镀一层柔润、亚光亮 $1\sim 5\text{mm}$ 的银层,该银层要求性质稳定,可焊性好。利用本发明创造,在喷镀实验装置上,实现引线框架的高速无氰镀银,镀件目视光亮,结合力好,结晶细腻, 300°C 下 1min 不变色,镀层厚度与施镀时间呈线性关系。

[0022] 实施例 3

一种光亮无氰镀银电镀液,原料配方由以下质量浓度的各组分组成:200 mg/L 咪唑、450 mg/L 色氨酸、25 g/L AgNO_3 、160 g/L 5,5-二甲基乙内酰脲、20 g/L K_2CO_3 、18 g/L NaOH。

[0023] 采用上述配方并采用实施例 1 的制备方法进行制备,得到光亮无氰镀银电镀液,控温 40°C ,在 5 A/dm^2 电流密度下,采用挂镀的施镀方式进行导线镀银样品挂镀。

[0024] 银包铜线的照片与不同粗细的铜线的电镀效果,如图 3 所示,在电子行业中,特别是高频通讯领域中由于器件的小型化需要提供高导电性的功能性镀银导线。本发明完善了在不同直径的铜丝上无氰镀银工艺,可以快速、连续生产。电镀的工作电流可以达到 $5\sim 11\text{ A/dm}^2$ 。具有传统氰化镀银难以比拟的工作效率。镀层厚度可以在 $1\sim 20\text{mm}$ 。目视光亮性好。常温下 3 个月不变色, 200°C 下 1h 不变色, 300°C 下 1.5min 不变色。

[0025] 实施例 4

一种光亮无氰镀银电镀液,原料配方由以下质量浓度的各组分组成:200 mg/L 聚乙二醇、500 mg/L 丝氨酸、35 g/L AgNO_3 、70 g/L 5-甲氧基乙内酰脲、35 g/L 柠檬酸钾、25 g/L KOH。

[0026] 采用上述配方并采用实施例 1 的制备方法进行制备,得到光亮无氰镀银电镀液,控温 60°C ,在 1 A/dm^2 电流密度下,采用挂镀的施镀方式进行铜链样品喷镀。银包铜链如图 4 所示,在该装饰镀中,镀层厚度可以在 $1\sim 10\text{mm}$,目视光亮性好。常温下未经保护可以达到 6 个月不变色, 200°C 下 1h 不变色, 300°C 下 1.5min 不变色。

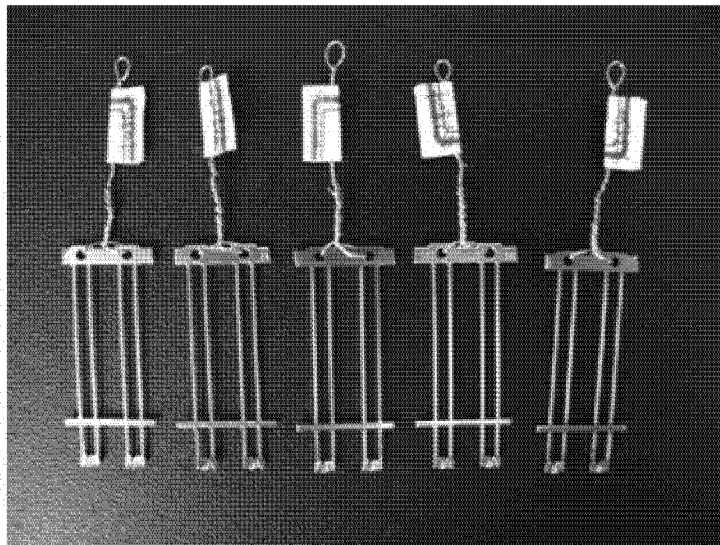


图 1

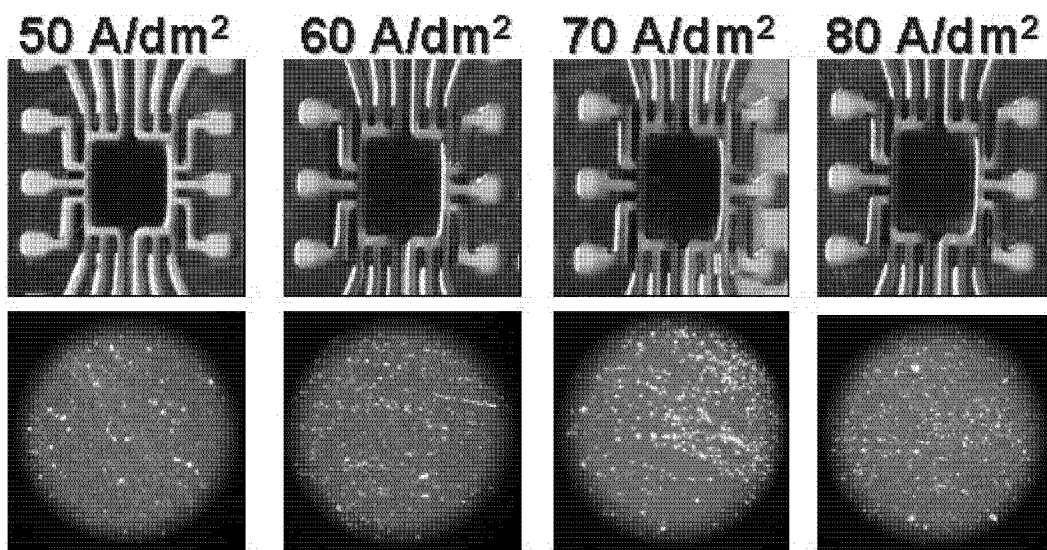


图 2

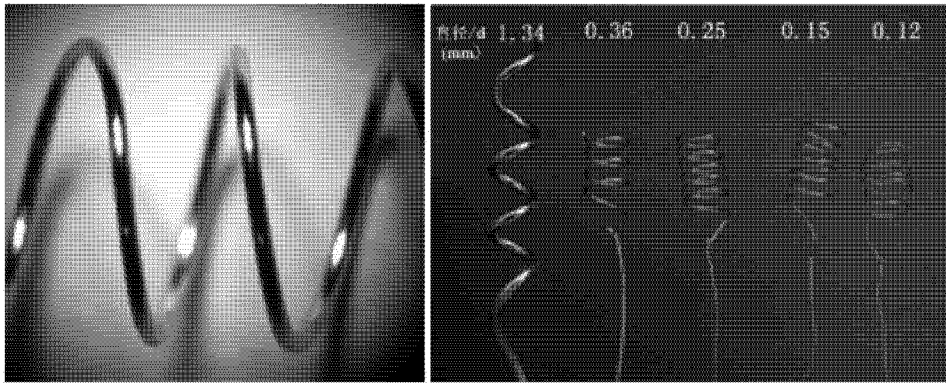


图 3

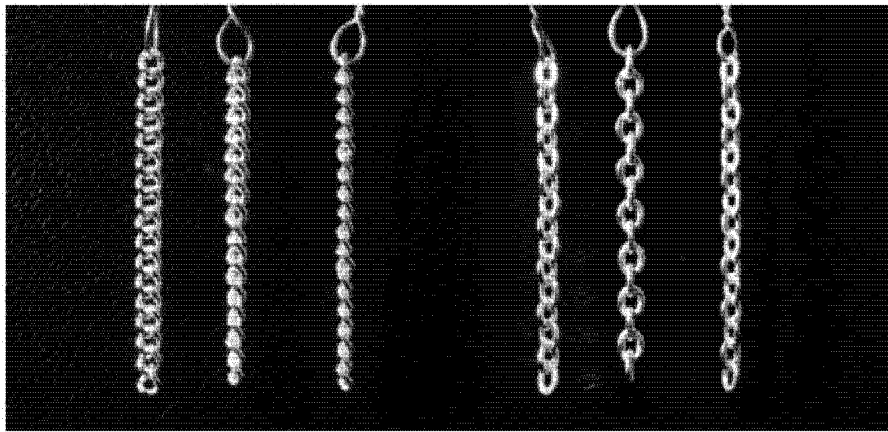


图 4