



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106947986 B

(45)授权公告日 2019.07.19

(21)申请号 201611001346.9

(22)申请日 2012.09.14

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106947986 A

(43)申请公布日 2017.07.14

(30)优先权数据

13/232,261 2011.09.14 US

13/232,291 2011.09.14 US

(62)分案原申请数据

201280055952.2 2012.09.14

(73)专利权人 克斯塔里克公司

地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 娜兹拉·戴德范德 约翰·杜索

乔纳森·C·特伦克尔

艾伦·C·伦德 约翰·克海伦

克里斯托弗·A·舒

(74)专利代理机构 上海和跃知识产权代理事务
所(普通合伙) 31239

代理人 余文娟

(51)Int.Cl.

G25D 3/64(2006.01)

(56)对比文件

US 3762882 A,1973.10.02,

US 3943005 A,1976.03.09,

CN 96105558 A,1996.12.25,

WO 2011005302 A1,2011.01.13,

WO 2010053540 A1,2010.05.14,

Alexandra Inberg等.Electrochemical

Study of the Mechanism of Ag(W)

Electroless Deposition.《Journal of The

Electrochemical Society》.2006,第154卷(第1

期),第D1页实验部分.

审查员 刘子立

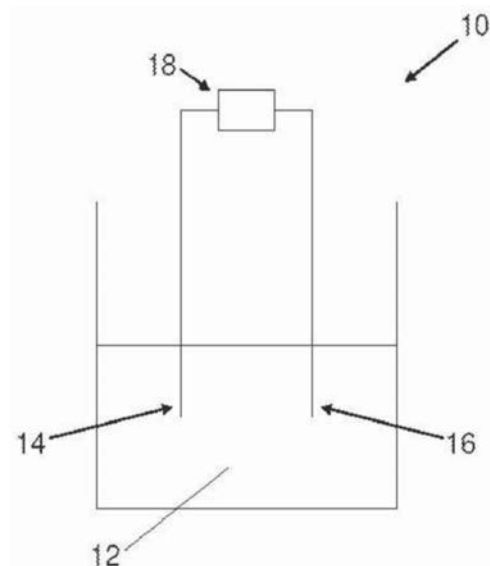
权利要求书1页 说明书14页 附图6页

(54)发明名称

涂覆制品、电沉积浴及相关系统

(57)摘要

本文描述涂覆制品、电沉积浴及相关系统。所述制品可包括基材及在其上形成的包含银的涂层。在一些实施方案中,所述涂层包含银基合金,例如银-钨合金。所述涂层可呈现合意的性质及特征,例如耐久性(例如,磨损)、硬度、耐腐蚀性及高导电性,这在例如电应用及/或电子应用中可为有益的。在一些情况下,所述涂层可使用电沉积方法施加。



1. 一种浴,其包含:
银离子物质;
钨及/或钼离子物质;及
氢氧化钠,其中,所述浴适合用于电沉积方法。
2. 根据权利要求1所述的浴,其中,所述浴的pH小于8.0。
3. 根据权利要求1所述的浴,其中,所述浴的pH介于6.5与8.5之间。
4. 根据权利要求1所述的浴,其进一步包含络合剂。
5. 根据权利要求4所述的浴,其中,至少一种所述络合剂容许共沉积银及钨。
6. 根据权利要求4所述的浴,其中,所述络合剂是5,5-二甲基乙内酰脲。
7. 根据权利要求1所述的浴,其中,所述浴是水性溶液。
8. 根据权利要求1所述的浴,其中,所述浴进一步包含润湿剂。
9. 根据权利要求1所述的浴,其中,所述浴进一步包含增亮剂。

涂覆制品、电沉积浴及相关系统

技术领域

[0001] 概括来说,本发明涉及涂覆制品、电沉积浴及相关系统。在一些实施方案中,涂层是金属性的并且电沉积而成。

背景技术

[0002] 许多类型的涂层可施加于基材上。电沉积是沉积此类涂层的常见技术。电沉积通常涉及向置于电沉积浴中的基材施加电压,以便使浴中的金属离子物质还原而以金属或金属合金涂层的形式沉积于基材上。电压可使用电源在阳极与阴极之间施加。阳极或阴极中的至少一者可作为待涂覆的基材。在一些电沉积方法中,电压可作为复合波形施加,例如在脉冲沉积、交流电沉积或反向脉冲沉积中。

[0003] 贵金属及贵金属合金涂层可使用例如电沉积等方法沉积。在一些应用中,涂层会由于重复摩擦表面而至少部分磨损。所述效应可能是不希望的,尤其当至少部分施加涂层以便改善导电性时,因为这种效应可增加涂层的电阻。

发明内容

[0004] 本发明提供涂覆制品、电沉积浴及制品。

[0005] 在一个方面中,提供浴。浴包含银离子物质、钨及/或钼离子物质以及氢氧化钠,其中,浴适合用于电沉积方法。

[0006] 在另一个方面中,提供浴。浴包含银离子物质、钨及/或钼离子物质以及选自2,2-联吡啶及3-甲酰基-1-(3-磺酸根丙基)吡啶鎓的增亮剂。

[0007] 在一个方面中,提供电沉积系统。电沉积系统包括包含银的阳极、阴极、浴及电源,其中,浴包含钨及/或钼离子物质以及至少一种络合剂,其中,浴与阳极及阴极相联,其中,电源连接到阳极及阴极中的至少一者,并且其中,阳极的表面积是阴极的表面积的至少五倍。

[0008] 在一个方面中,提供制品。制品包括基材及在基材上形成的涂层,涂层包含银基合金,银基合金进一步包含钨及/或钼,银基合金具有小于约100 nm的粒度,其中,在暴露于至少125℃的温度至少1000小时后,粒度变化不大于30nm。

[0009] 在另一个方面中,提供制品。制品包括基材;在基材上形成的涂层,涂层包含银基合金,银基合金进一步包含钨及/或钼,其中,银基合金中钨及/或钼的浓度至少为1.5原子百分比,并且银基合金具有小于1微米的平均粒度;及在涂层上形成的润滑层。

[0010] 在再一个方面中,提供制品。制品包括基材;在基材上形成的涂层,涂层包含银基合金,银基合金进一步包含钨及/或钼;及在涂层上形成的润滑层,其中,制品的硬度大于约1GPa并且摩擦系数小于约0.3。

[0011] 在又一个方面中,提供制品。制品包括基材及在基材上形成的涂层,涂层包含银基合金,银基合金进一步包含至少1.5原子百分比的钨及/或钼,其中,涂层具有至少10%的孔隙率。

[0012] 当结合附图考虑时,从以下详细说明本发明的其它方面、实施方案及特征将变得显而易见。附图是示意性的并且不打算按比例绘制。出于简洁的目的,并非每个组件都在每个图中标注出来,并且在图解说明对于所属领域的技术人员理解本发明并非必不可少的情下,并非本发明的每个实施方案的每个组件都示出。以引用方式并入本文中的所有专利申请案及专利的全文都以引用方式并入。倘若出现矛盾,则以本说明书(包括定义)为准。

[0013] 附图简要说明

[0014] 图1显示根据实施方案的电沉积系统。

[0015] 图2显示根据实施方案的制品。

[0016] 图3A-3B显示根据一些实施方案经受耐久性试验的制品的图像:A) 没有润滑层,及B) 具有润滑层。

[0017] 图4A-4C显示根据一些实施方案电沉积的包含A) 2.3wt% 钨、B) 4.5 wt% 钨及C) 8.7wt% 钨的银合金涂层的横截面的扫描电子显微照片。

[0018] 图4D显示根据一些实施方案电沉积的银-钨合金的孔隙率对钨的wt%的图。

[0019] 图5A显示根据一些实施方案电沉积的银-钨合金的粒度对钨的重量百分比的图。

[0020] 图5B显示根据实施方案加热到125℃保持1000小时的电沉积的银-钨合金的接触电阻对施加负载的图。

[0021] 图6显示根据一些实施方案包含不同的阳极对阴极表面积比率电沉积的银浓度对时间的图。

[0022] 图7显示根据一些实施方案电沉积的银-钨合金的钨含量对电流密度的图。

[0023] 图8显示根据一些实施方案电沉积浴的pH对在电沉积浴中观察到沉淀所经历天数的图。

具体实施方式

[0024] 本文描述涂覆制品、电沉积浴及相关系统。制品可包括基材及在其上形成的包含银的涂层。在一些实施方案中,涂层包含银基合金,例如银-钨合金。在一些情况下,涂层可包括至少两层。例如,涂层可包括包含银基合金的第一层及包含贵金属的第二层。涂层可呈现合意的性质及特征,例如耐久性(例如,磨损)、硬度、耐腐蚀性及高导电性,这在例如电应用及/ 或电子应用中可为有益的。在一些情况下,涂层可使用电沉积方法施加。

[0025] 图1显示根据实施方案的电沉积系统10。系统10包括电沉积浴12。如下文进一步描述,浴包括用于形成涂层的金属源及一种或一种以上添加剂。阳极14及阴极16提供于浴中。电源18连接到阳极及阴极。在使用期间,电源生成在阳极与阴极之间产生电压差的波形。电压差使得浴中的金属离子物质还原而以涂层形式沉积于阴极上,在这个实施方案中,阴极还作为衬底。

[0026] 应理解,所例示的系统并不打算为限制性的,而是可包括所属领域的技术人员已知的多种修改。

[0027] 电沉积浴包含金属源及添加剂的流体载剂。在一些实施方案中,流体载剂是水(即,浴是水性溶液)。然而,应理解,也可使用其它流体载剂,例如熔融盐、低温溶剂、醇浴以及其它。在一些实施方案中,流体载剂是水与至少一种有机溶剂的混合物(即,水性浴可含有至少一些有机溶剂)。所属领域的技术人员能够选择适合的流体载剂。

[0028] 浴包括适合的金属源以便沉积具有合意的组成的涂层。应理解,当沉积金属合金时,合金中的所有金属成分均在浴中具有源。金属源通常为溶解于流体载剂中的离子物质。如下文进一步描述,在电沉积方法期间,离子物质以金属或金属合金的形式沉积而形成涂层。通常,可使用任何适合的离子物质。离子物质可由金属盐提供。例如,当沉积包含银的涂层时,可使用硝酸银、硫酸银、氨基磺酸银来提供银离子物质;当沉积包含钨的涂层时,可使用钨酸钠、钨酸铵、钨酸等来提供钨离子物质。在一些情况下,离子物质可包含钼。当沉积包含钼的涂层时,可使用钼酸钠、钼酸铵、钼氧化物等来提供钼离子物质。应理解,这些离子物质作为实例提供并且许多其它源是可行的。可使用任何适合的浓度的金属物质,并且所属领域的技术人员能够通过常规实验选择适合的浓度。在一些实施方案中,浴中的离子物质可具有介于0.1g/L与100g/L之间、介于5g/L与50g/L之间或介于1g/L与20g/L之间的浓度。

[0029] 如本文中所述,电沉积浴可包括一种或一种以上可改良电沉积工艺及/或涂层质量的添加剂。例如,电沉积浴可包含至少一种络合剂(即,络合剂或络合剂的混合物)。络合剂是指可与溶液中含有的离子配位的任何物质。在一些实施方案中,络合剂或络合剂的混合物可容许至少两种元素共沉积。例如,络合剂或络合剂的混合物可容许银及钨共沉积。

[0030] 络合剂可为有机物质,例如柠檬酸盐离子、包含乙内酰脲的化合物、酰亚胺官能基或经取代的吡啶化合物。络合剂可为无机物质,例如铵离子。在一些情况下,络合剂是中性物质。在一些情况下,络合剂是带电荷的物质(例如,带负电荷的离子、带正电荷的离子)。络合剂的实例包括柠檬酸盐、葡糖酸盐、酒石酸盐及其它烷基羟基羧酸;氰化物;乙内酰脲类(例如,5,5-二甲基乙内酰脲)、琥珀酰亚胺类(例如,琥珀酰亚胺)及其它包含酰亚胺官能基的化合物;及经取代的吡啶化合物(例如,烟酰胺)。

[0031] 通常,络合剂或络合剂的混合物可以0.1-200g/L范围内的浓度并且在一些情况下40-80g/L范围内的浓度包括在电沉积浴中。在一个实施方案中,络合剂的混合物包含5,5-二甲基乙内酰脲、柠檬酸及烟酰胺。当络合剂是包含酰亚胺官能基的化合物时,络合剂的浓度可在30-70g/L或40-60g/L的范围内。当络合剂是烷基羟基羧酸时,在一些情况下,络合剂的浓度可在1-20g/L或5-15g/L的范围内。当络合剂是经取代的吡啶化合物时,在一些情况下,络合剂的浓度可在0.5-20g/L或0.5-5g/L的范围内。当络合剂是乙内酰脲时,在一些情况下,络合剂的浓度可在50-70g/L的范围内。可使用在这些范围以外的浓度,并且所属领域的技术人员将容易地通过常规实验确定适合的浓度。

[0032] 在一些实施方案中,铵离子可纳入电解质浴中作为络合剂并且用以调整溶液的pH。例如,电沉积浴可包含1-50g/L范围内并且10-30g/L范围内的铵离子。其它浓度范围也可适合的。

[0033] 在一些情况下,浴可包括至少一种润湿剂。润湿剂是指能够降低电沉积浴的表面张力及/或增加气泡从浴中的表面脱离的能力的任何物质。例如,衬底可包含亲水性表面,并且润湿剂可增强浴相对于衬底的相容性(例如,可湿性)。在一些情况下,润湿剂也可减少所产生的金属涂层内缺陷的数量。润湿剂可包含有机物质、无机物质、有机金属物质或它们的组合。在一些实施方案中,润湿剂可经选择而呈现与电沉积浴及其组分的相容性(例如,溶解性)。例如,润湿剂可经选择而包括一种或一种以上亲水性物质,包括胺、硫醇、醇、羧酸及羧酸盐、硫酸盐、磷酸盐、聚乙二醇(PEG)或聚乙二醇的衍生物,以便增强润湿剂的水溶性。在一些实施方案中,润湿剂可包含氟表面活性剂。在一些实施方案中,润湿剂可包括

Zonyl®FSJ (Dupont)、Captone™ (Dupont) 或Triton™QS-15 (Dow)。

[0034] 可使用任何适合的浓度的润湿剂。例如,润湿剂的浓度可介于10微升/L与2000微升/L之间,介于20微升/L与1000微升/L之间或介于50微升/L与500微升/L之间。其它浓度范围也可适合的。

[0035] 在一些实施方案中,浴可包括至少一种增亮剂。增亮剂可为当包括于本文中所述的浴中时提高所产生的电沉积涂层的亮度及/或光滑度的任何物质。在一些情况下,增亮剂是中性物质。在一些情况下,增亮剂包含带电荷的物质(例如,带正电荷的离子、带负电荷的离子)。在一套实施方案中,增亮剂可包含至少一个吡啶环或至少一个吡啶鎓环。在一些实施方案中,增亮剂包含任选经取代的联吡啶。

[0036] 可使用任何适合的浓度的增亮剂。例如,增亮剂的浓度可介于0.01g/L 与50g/L之间,介于0.01g/L与10g/L之间,介于0.1g/L与5g/L之间或介于0.1g/L与1g/L之间。其它浓度范围也可适合的。

[0037] 在一些实施方案中,增亮剂是2,2-联吡啶或3-甲酰基-1-(3-磺酸根丙基) 吡啶鎓。浴中2,2-联吡啶的浓度可介于约0.1g/L与约5g/L之间,或介于 0.1g/L与约1g/L之间,或介于约0.1g/L与约0.8g/L之间。在具体的实施方案中,增亮剂是2,2-联吡啶,其浓度介于约0.2g/L与约0.6g/L之间。在具体的实施方案中,增亮剂是3-甲酰基-1-(3-磺酸根丙基) 吡啶鎓,其浓度为约2g/L。在一个实施方案中,电沉积浴包含2,2-联吡啶作为增亮剂并且包含 Triton™QS-15 (Dow) 作为润湿剂。

[0038] 所属领域的技术人员能够选择合适的适用于具体应用的离子物质、润湿剂、络合剂及/或其它添加剂(例如,增亮剂)的组合。通常,浴中的添加剂与电沉积工艺相容,即,浴可适于电沉积方法。所属领域的技术人员能够识别适于电沉积方法的浴。同样,所属领域的技术人员能够识别当添加到浴中时使得浴不适于电沉积方法的添加剂。

[0039] 在一些方面中,可使用各种技术来监测电沉积浴的含量。例如,所述技术可测定浴中一种或一种以上添加剂(例如增亮剂、润湿剂、络合剂等) 的浓度。如果添加剂的浓度低于或高于合意的浓度,那么可调整浴的组成,以使浓度在合意的范围内。

[0040] 电沉积浴的pH可为约2.0到12.0。在一些情况下,电沉积浴可具有约 7.0到9.0、或在一些情况下约7.6到8.4、或在一些情况下约7.9到8.1的 pH。然而,应理解,pH可在上述范围之外。可使用所属领域的技术人员已知的任何适合试剂调整浴的pH。在一些实施方案中,使用碱(例如氢氧化盐,例如氢氧化钾) 调整浴的pH。在一些实施方案中,使用酸(例如,硝酸) 调整浴的pH。

[0041] 在一些实施方案中,电沉积浴包含氢氧化盐。在具体的实施方案中,氢氧化盐是氢氧化钠。在一些情况下,氢氧化盐不是氢氧化钾。不希望受限于理论,在电沉积浴中使用氢氧化钠与使用氢氧化钾相比可为有利的,因为它可减少及/或防止溶液中形成沉淀。例如,在一个实施方案中,当使用包含氢氧化钾的电沉积浴时,观察到钨氧化物沉淀,而在使用氢氧化钠的基本上类似的条件下未观察到沉淀。在一些情况下,当使用氢氧化钠时,电沉积浴可具有大于约6.5到9.0的pH。在一些情况下,pH介于约 6.5与约9.5之间,介于约6.5与约8.5之间,介于约7.0与约8.5之间,或介于约6.5与8.0之间。在一些情况下,pH小于9.0,小于8.5或小于8.0。

[0042] 在一个实施方案中,电沉积浴包含约8g/L到约9g/L银离子物质、约 27g/L钨离子

物质,并且具有小于约8、大于约6.5或介于约6.5与8之间的pH。在另一个实施方案中,电沉积浴包含约4g/L到约5g/L银离子物质、约60g/L钨离子物质,并且具有小于约8.5、大于约6.5或介于约6.5与8.5 之间的pH。

[0043] 在一些情况下,本文中所述电沉积浴的操作范围是5-100℃、10-70℃、10-30℃、25-80℃,或在一些情况下,40-70℃。在一些情况下,温度低于 80℃。然而,应理解,其它温度范围也可能适合的。

[0044] 通常,电沉积浴可结合任何电沉积方法使用。电沉积通常涉及通过使衬底与电沉积浴接触并使(即,由于两个电极之间的电势差)两个电极之间的电流流动通过电沉积浴而将涂层沉积于衬底上。例如,本文中所述的方法可涉及提供阳极、阴极、与阳极及阴极相连(例如,接触)的电沉积浴以及连接到阳极及阴极的电源。在一些情况下,可驱动电源以生成用于产生涂层的波形,如下文更详尽地描述。在一些实施方案中,至少一个电极可作为待涂覆的衬底。

[0045] 在一些实施方案中,电沉积系统包括阳极、阴极、浴及连接到阳极及阴极中的至少一者的电源。在一些情况下,阳极包含银(例如,其中,阳极向浴提供银离子物质),并且浴包含钨及/或钼离子物质及任选地至少一种络合剂及/或其它添加剂。在此等实施方案中,阳极的表面积对阴极的表面积的比例可经选择而向浴提供合适量的银离子物质。不希望受限于理论,在阳极的表面积对阴极的表面积的比例过小的实施方案中,阳极可钝化并且溶液中的银离子物质不会得以补充。在一些情况下,阳极(例如包含银)的表面积是阴极的表面积的至少约5倍、至少约6倍、至少约7倍、至少约8 倍、至少约9倍或至少约10倍。在具体的实施方案中,阳极的表面积是阴极的表面积的至少约5倍。

[0046] 包含银的阳极可基本上由银形成(例如,大于95%银、大于97%银、大于98%银、大于99%银、大于99.5%银、大于99.9%银),或可不是基本上由银形成。在一些情况下,包含银的阳极可包含在衬底(例如,导电衬底)上形成的银。在一些情况下,包含银的阳极还可包含至少一种附加的金属(例如,钨),其中,每一种附加的金属可或可不向浴提供金属离子物质(例如,钨离子物质)。

[0047] 通常,在电沉积方法期间,在待涂覆的衬底上可存在电势,并且施加电压、电流或电流密度的变化可导致衬底上电势的变化。在一些情况下,电沉积方法可包括使用包含一个或一个以上区段的波形,其中,每一个片段涉及一组特定的电沉积条件(例如,电流密度、电流持续时间、电沉积浴的温度等)。波形可具有任何形状,包括方波、任意形状的非方波等。在一些方法中,例如当形成具有不同部分的涂层时,波形可具有用于形成不同部分的不同片段。然而,应理解,并非所有方法都使用具有不同片段的波形。

[0048] 在一些实施方案中,可使用直流电(DC)沉积来电沉积涂层或其一部分。例如,可使稳恒电流通过电沉积浴以便在衬底上产生涂层或其一部分。在一些实施方案中,施加在电极之间的电势(例如,电势控制或电压控制)及/或容许流动的电流或电流密度(例如,电流或电流密度控制)可变化。例如,在电沉积方法期间可纳入脉冲、振荡及/或其它电压、电势、电流及/或电流密度的变化。在一些实施方案中,受控电压的脉冲可与受控电流或电流密度的脉冲交替。在一些实施方案中,涂层可使用脉冲电流电沉积、反向脉冲电流电沉积或其组合而形成(例如,电沉积)。

[0049] 在一些情况下,可使用双极性波形,所述波形包含至少一个正向脉冲及至少一个

反向脉冲,即,“反向脉冲序列”。如上文所述,本文中所述的电沉积浴尤其适于使用复合波形(例如反向脉冲序列)沉积涂层。在一些实施方案中,至少一个反向脉冲紧接于至少一个正向脉冲之后。在一些实施方案中,至少一个正向脉冲紧接于至少一个反向脉冲之后。在一些情况下,双极性波形包括多个正向脉冲及反向脉冲。一些实施方案可包括包含多个正向脉冲及反向脉冲的双极性波形,每个脉冲具有特定的电流密度及持续时间。在一些情况下,使用双向脉冲序列可容许调节所产生涂层的组成及/或粒度。

[0050] 可使用电沉积方法以至少 $0.001\text{A}/\text{cm}^2$ 、至少 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 或至少 $0.02\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度涂覆涂层。也可使用在这些范围以外的电流密度。在一些情况下,使用具有大于约 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 、大于约 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ 、大于约 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 、大于约 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 或大于约 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 的直流电密度的直流电。在一些实施方案中,直流电密度大于约 $15\text{mA}/\text{cm}^2$,并且在低于这个水平的电流密度下,仅银得以沉积。

[0051] 对于以脉冲施加的电流,频率可为任何适合的频率(例如,介于0.1赫兹与约100赫兹之间)。类似地,电压可为任何适合的电压(例如,介于约0.1V与约1V之间)。

[0052] 可控制涂层的沉积速率。在一些情况下,沉积速率可为至少0.1微米/分钟、至少0.3微米/分钟、至少1微米/分钟或至少3微米/分钟。也可使用在这些范围以外的沉积速率。

[0053] 所属领域的技术人员将认识到,本文中所述的电沉积方法可区别于主要或完全使用化学还原剂沉积涂层而不是施加电压的无电方法。本文中所述的电沉积浴可基本上上不含会例如在不存在施加电压下沉积涂层的化学还原剂。

[0054] 电沉积系统/方法可利用标题为“Method for Producing Alloy Deposits and Controlling the Nanostructure Thereof using Negative Current Pulsing Electrodeposition, and Articles Incorporating Such Deposits”的美国专利公开案第2006/02722949号中所描述的方法/系统的某些方面,所述案件的全文以引用方式并入本文中。其它电沉积方法/系统的方面也可适用,包括美国专利公开案第2006/0154084号及美国申请案第11/985,569号(标题为“Methods for Tailoring the Surface Topography of a Nanocrystalline or Amorphous Metal or Alloy and Articles Formed by Such Methods”,于11/15/07提出申请);美国专利公开案第20090286103号及美国专利申请案第12/120,564号(于2008年5月14日提出申请);美国申请案第12/723,020号(标题为“Electrodeposition Baths and Systems”,于03/12/10提出申请);及美国申请案第12/723,044号(标题为“Coated Articles and Methods”,于03/12/10提出申请)中描述的那些,所述案件的全文以引用方式并入本文中。

[0055] 图2显示根据实施方案的制品20。制品具有在基材24上形成的涂层22。在一些实施方案中,涂层包括多个层。在一些实施方案中,涂层可包括在基材上形成的第一层26及在第一层上形成的第二层28。各层可使用适合的方法涂覆,如下文更详细地描述。应理解,涂层可包括多于两层。还应理解,涂层可仅包括一层。然而,在一些实施方案中,涂层可仅包括两层,如所示。在一些情况下,涂层可在衬底表面的至少一部分上形成。在其它情况下,涂层覆盖整个衬底表面。

[0056] 在一些实施方案中,涂层包含一种或一种以上金属。例如,涂层可包含金属合金。在一些情况下,包含银的合金(即,银基合金)优选。此类合金也可包含钨及/或钼。在一些情况下,银-钨合金可为优选的。在一些实施方案中,银-钼合金也是可行的。在一些情况下,合

金中钨及/或钼的原子百分比可介于0.1原子百分比与50原子百分比之间;并且,在一些情况下,介于0.1原子百分比与20原子百分比之间。在一些实施方案中,合金中钨及/或钼的原子百分比可为至少0.1原子百分比、至少1原子百分比、至少1.5 原子百分比、至少5原子百分比、至少10原子百分比或至少20原子百分比。也可使用在这个范围以外的其它原子百分比。

[0057] 在一些实施方案中,银基合金可形成涂层的第一层26。在一些实施方案中,包含一种或多种贵金属的第二层28可形成涂层的第二层。在一些情况下,包含银合金的第一层在基材上形成,并且包含一种或多种贵金属的第二层在第一层上形成。适合的贵金属的实例包括Ru、Os、Rh、Re、Ir、Pd、Pt、Ag、Au或它们的任何组合。在一些实施方案中,金可为优选的。在一些实施方案中,层基本上由一种贵金属组成。在一些实施方案中,层(例如,第二层)不含锡可为优选的。在其它情况下,层可包含合金,所述合金包括至少一种贵金属及至少一种其它元素。所述元素尤其可选自Ni、W、Fe、B、S、Co、Mo、Cu、Cr、Zn及Sn。例如,层可包含Ni-Pd合金、Au-Co 合金及/或Au-Ni合金。

[0058] 在一些实施方案中,涂层可包括包含镍的层(例如镍合金,例如镍-钨)。在一些情况下,包含镍的层可布置于基材与银基合金层之间。在一个实施方案中,涂层包括包含镍的第一层、包含银基合金的第二层及包含一种或多种贵金属的第三层,其中,第一层在基材上形成,第二层在第一层上形成,并且第三层在第二层上形成。

[0059] 涂层的层可具有任何适合的厚度。在一些实施方案中,层较薄以便例如节约材料成本可为有利的。在一些实施方案中,层(例如,银基合金层)的厚度可小于约1000微英寸(例如,介于约1微英寸与约1000微英寸之间、介于约1微英寸与约750微英寸之间、介于约1微英寸与约500微英寸之间、介于约1微英寸与约100微英寸之间、介于约1微英寸与50微英寸之间)。层的厚度可小于约500微英寸或小于250微英寸(例如,介于约1微英寸与250微英寸之间)。在一些情况下,层的厚度可非常薄。例如,层的厚度可小于30微英寸(例如,介于约1微英寸与约30微英寸之间;在一些情况下,介于约5微英寸与约30微英寸之间);在一些情况下,层的厚度可小于20微英寸(例如,介于约1微英寸与约20微英寸之间;在一些情况下,介于约5微英寸与约20微英寸之间);并且,在一些情况下,层的厚度可小于10微英寸(例如,介于约1微英寸与约10微英寸之间;在一些情况下,介于约5微英寸与约10微英寸之间)。在一些实施方案中,选择层的厚度以便使得层在表面上基本上透明。应理解,其它层厚度也可适合的。

[0060] 第二层可覆盖整个第一层。然而,应理解,在其它实施方案中,第二层仅覆盖第一层的一部分。在一些情况下,第二层覆盖第一层的表面积的至少50%;在其它情况下,第一层的表面积的至少75%。在一些情况下,来自第一层的元素可纳入第二层中及/或来自第二层的元素可纳入第一层中。

[0061] 在一些实施方案中,第一层直接在基材上形成可为优选的。此等实施方案相比于某些利用在第一层与基材之间的层的先前技术构造可为优选的,因为不存在此类中间层可节约总材料成本。但是,应理解,在其它实施方案中,可在第一层与基材之间形成一个或一个以上层。例如,在一些实施方案中,可在基材与第一层之间形成屏障层。屏障层可包含金属。在一些实施方案中,屏障层包含镍。在一些情况下,屏障层包含镍-钨或氨基磺酸镍。

[0062] 在一些实施方案中,润滑层可作为涂层的上面部分形成。润滑层可包含例如有机

材料、自组装单层、碳纳米管等。在一些情况下,与基本上类似但不包括润滑层的涂层相比,润滑层的存在降低涂层的摩擦系数。润滑层可由任何适合的材料形成,例如含卤素的有机润滑剂、含聚苯的有机润滑剂或含聚醚的润滑剂。在一个实施方案中,润滑层由含卤素的有机润滑剂形成。润滑剂的具体非限制性实例包括Evabrite™ (Enthone)、Au lube (AMP)、NyeTact® 570H (Nye Lubricants)、FS-5 (Gabriel Performance Products)、S-30 (Gabriel Performance Products) 及MS-383H (Miller-Stephenson)。在一些情况下,润滑层包含在涂层的表面上形成的单层。

[0063] 所属领域的技术人员将知晓在涂层上形成润滑层的适合方法。例如,在一些实施方案中,可使包括涂层的制品暴露于(例如,浸没到其中)润滑剂(例如,任选地呈溶液形式),并且可随后干燥制品,由此在涂层的上面部分上形成润滑层。

[0064] 在一些实施方案中,包括在涂层上(例如,在基材上)形成的润滑层的制品与不包括润滑层的实质上类似制品相比可具有降低的摩擦系数。在一些情况下,具有润滑层的制品的摩擦系数是不具有润滑层的制品的摩擦系数的至多二分之一、至多三分之一、至多四分之一、至多五分之一或至多十分之一。

[0065] 在一些情况下,具有润滑层的制品与不具有润滑层的实质上类似制品相比可具有较好的磨损耐久性。所属领域的技术人员将知晓适合的测定材料的磨损耐久性的方法(例如,球在平板上型(ball-on-plate-type)往复摩擦磨蚀试验,其中,球及平板两者均涂覆有合金层及任选地润滑层)。例如,在一些实施方案中,对于包括银基合金及润滑层的制品,在100g施加负载下,经50个循环、100个循环、250个循环、500个循环或1000个循环可观察到极少磨穿或未观察到磨穿,其中,不包括润滑层的实质上类似制品可显示严重或完全磨穿。

[0066] 在一些情况下,涂层(例如,第一层及/或第二层)可具有特定的微结构。例如,涂层的至少一部分可具有纳米结晶微结构。如本文中所使用,“纳米结晶”结构是指晶粒的数量平均尺寸小于1微米的结构。晶粒的数量平均尺寸为各晶粒提供相等的统计重量,并且计算为在主体的代表性体积中所有晶粒的球当量直径的总和除以总晶粒数。在一些实施方案中,晶粒的数量平均尺寸可小于100nm。在一些情况下,银基合金具有小于银基合金层的厚度的50%的数量平均粒度。在一些情况下,数量平均粒度可小于银基合金层的厚度的10%。在一些实施方案中,涂层的至少一部分可具有无定形结构。如本领域中已知,无定形结构是特征在于在原子位置不具有大范围对称的非结晶结构。无定形结构的实例包括玻璃或玻璃状结构。一些实施方案可提供在基本上整个涂层上具有纳米结晶结构的涂层。一些实施方案可提供在基本上整个涂层上具有无定形结构的涂层。

[0067] 在一些实施方案中,涂层可为具有面心立方结构的结晶体。在一些实施方案中,涂层可为固体溶液,其中,构成涂层的金属基本上作为单个原子分散。此类结构可使用电沉积方法产生。固体溶液可区别于例如使用无电方法形成的替代结构,在替代结构中,构成含有第一种金属物质(即,钨及/或钼)的第一相的颗粒分散于构成含有第二种金属物质(即,银)的第二相的涂层中,第二相与第一相具有不同的组成及/或晶体结构。在一些情况下,固体溶液可基本上不含氧。

[0068] 在一些实施方案中,涂层可包含多个具有不同微结构的部分。例如,第一层与第二层可具有不同的微结构。涂层可包括例如一个或一个以上具有纳米结晶结构的部分及一个或一个以上具有无定形结构的部分。在一套实施方案中,涂层包含纳米晶粒及其它呈现无

定形结构的部分。在一些情况下,涂层或其一部分(例如,第一层的一部分、第二层的一部分或第一层及第二层两者的一部分)可包含具有晶粒的部分,大部分晶粒具有直径大于 1 微米的粒度。在一些实施方案中,涂层可包括其它结构或相,单独或与纳米结晶部分或无定形部分组合。所属领域的技术人员能够选择适合用于本发明内容的其它结构或相。

[0069] 有利地,涂层(即,第一层、第二层或第一层及第二层两者)可实质上不含具有高毒性或其它缺点的元素或化合物。在一些情况下,还有利地,涂层实质上不含使用具有高毒性或其它缺点的物质沉积的元素或化合物。例如,在一些情况下,涂层不含通常使用毒性的铬离子物质(例如, Cr^{6+})沉积的铬(例如,铬氧化物)。在一些情况下,涂层可由实质上不含氰化物的电沉积浴沉积而成。此类涂层可提供多个优于某些先前涂层的处理、健康及环境优势。

[0070] 在一些实施方案中,电沉积的涂层(例如,合金)可为多孔性的。在一些情况下,涂层具有至少5%、至少10%、至少15%、至少20%、至少25%、至少30%或至少50%的孔隙率。在一些情况下,涂层具有介于约5%与约 30%之间或介于约10%与约25%之间的孔隙率。在一些情况下,对于包含钨及/或钼的银基合金,可基于合金中含有的钨的百分比变化及/或控制孔隙率。在具体的实施方案中,对于包含至少1.5原子百分比的钨及/或钼的银基合金,涂层具有至少约10%或介于约10%与约25%之间的孔隙率。

[0071] 所属领域的技术人员将知晓测定涂层(例如,合金)的孔隙率的方法,包括但不限于通过光学及/或密度方法直接测定孔隙率。在一些情况下,可使用光学方法测定孔隙率,其中,通过获得涂层的横截面的图像并计算孔(例如,在一些情况下,可作为黑斑观察到)的面积来测定孔隙率。假定孔在整个涂层中是均匀的,可计算孔的体积分数。

[0072] 在一些实施方案中,可向涂层中纳入金属、非金属及/或类金属材料、盐等(例如,磷酸盐,或氧化还原介体,例如铁氰化钾,或其片段)。

[0073] 涂层或其部分或层的组成可使用本领域中已知的适合技术来表征,例如俄歇电子能谱(AES)、X射线光电子能谱(XPS)等。例如,可使用AES及/或XPS来表征涂层的表面的化学组成。

[0074] 涂层可具有对于特定应用适合的任何厚度。例如,涂层的厚度可大于约1微英寸(例如,介于约1微英寸与约1000微英寸之间、介于约1微英寸与约750微英寸之间、介于约1微英寸与约500微英寸之间、介于约1 微英寸与约100微英寸之间、介于约1微英寸与50微英寸之间);在一些情况下,大于约5微英寸(例如,介于约5微英寸与约100微英寸之间、介于约5微英寸与50微英寸之间);大于约25微英寸(例如,介于约25微英寸与约100微英寸之间、介于约1微英寸与50微英寸之间)。应理解,其它厚度也可为适合的。在一些实施方案中,选择涂层的厚度以便使得涂层在表面上基本上透明。厚度可通过所属领域的技术人员已知的技术来测定。

[0075] 可涂覆基材24 以便形成涂覆制品,如上文所述。在一些情况下,基材可包含导电材料,例如金属、金属合金、金属间材料等。适合的基材包括钢、铜、铝、黄铜、青铜、镍、具有导电表面及/或经表面处理的聚合物、透明的导电氧化物以及其它。在一些实施方案中,铜基材优选。

[0076] 制品可在多种应用中使用,包括电应用,例如电连接器(例如,插入式)。在一些实施方案中,电连接器上的涂层包括包含银合金的第一层,第一层布置于基材上;及包含贵金属的第二层,第二层布置于第一层上。涂层可赋予制品合意的特征,例如耐久性、硬度、耐腐

蚀性、热稳定性及降低的电阻率。这些性质对于用于电应用(例如电连接器)的制品尤其有利,这些制品在连接到电路及/或从电路断开后可经历磨擦或磨蚀应力而可损害或降低制品上的导电层的电导率。电连接器的非限制性实例包括红外线连接器、USB连接器、蓄电池充电器、电池接点、汽车电连接器等。在一些实施方案中,涂层的第一层的存在可为涂层提供至少一些耐久性及耐腐蚀性。在一些实施方案中,涂层可赋予装饰性质,例如蓝色及减弱的变色。另外,第一层的存在可容许第二层的厚度降低,从而显著降低制品中贵金属的量。

[0077] 本文中所述的涂层可赋予制品(例如电连接器)有利的性质。在一些实施方案中,涂层或涂层的层可具有低电阻率。例如,电阻率可小于100微欧-厘米,小于50微欧-厘米,小于10微欧-厘米或小于2微欧-厘米。

[0078] 涂层或涂层的层可具有至少1GPa、至少1.5GPa、至少2GPa、至少2.5GPa或至少3GPa、或介于约2.0GPa与约3.0GPa之间的硬度。所属领域的技术人员能够容易地测定这些性质。在一些情况下,包含银基合金及润滑层的涂层可具有至少1GPa、至少1.5GPa、至少2GPa、至少2.5GPa或至少3GPa的硬度及小于约1.0、小于约0.75、小于约0.5、小于约0.4、小于约0.3、小于约0.2或小于约0.1的摩擦系数。在一些实施方案中,硬度介于约2.0GPa与约3.0GPa之间,并且摩擦系数小于约0.3,或介于约0.3与约0.1之间。

[0079] 涂层或涂层的层可为热稳定的。在一些情况下,进一步包含钨及/或钼并且具有小于约100nm的粒度的包含银基合金的涂层在暴露于提高的温度长时间段后呈现较少的粒度变化或不呈现粒度变化。在一些情况下,在暴露于至少125℃的温度至少1000小时后,涂层的粒度变化不大于约30nm,不大于约20nm,不大于约15nm,不大于约10nm或不大于约5nm。在一些情况下,在暴露于约125℃的温度至少约1000小时后,粒度变化不大于约30nm,不大于约20nm,不大于约15nm,不大于约10nm或不大于约5nm。热稳定性可在其它适合的条件测定,例如,在约150℃下至少约24小时,在约200℃下至少约24小时,在约250℃下至少约24小时,或在约200℃下至少约120小时。另外,在暴露于约125℃的温度至少约1000小时后,涂层的接触电阻可变化小于约25%,小于约20%,小于约15%,小于约10%,或小于约5%。

[0080] 所属领域的技术人员将知晓测定材料的热稳定性的适合方法。在一些情况下,热稳定性可通过观察热暴露期间及/或之前及之后材料的微结构的变化(例如,晶粒生长、相转变等)来测定。热稳定性可使用差示扫描量热法(DSC)或差示热分析(DTA)来测定,其中,在受控条件下加热材料。为测定粒度的变化及/或相转变,可在加热过程期间实施原位x射线实验。

[0081] 如上文所述,涂层22可使用电沉积方法形成。在一些情况下,涂层的各层可使用单独的电沉积浴涂覆。在一些情况下,可单个的制品连接起来,以使它们可按顺序暴露于单独的电沉积浴,例如在卷到卷(reel-to-reel)方法中。例如,可将制品连接到常见的导电衬底(例如,条带)。在一些实施方案中,可将各电沉积浴与单独的阳极相连,并且互相连接的独立的制品通常可连接到阴极。

[0082] 在一些实施方案中,本发明提供能够在一种或多种潜在的腐蚀环境中抵抗腐蚀及/或保护下面的衬底材料免于腐蚀的涂覆制品。此类腐蚀环境的实例包括但不限于水性溶液、酸溶液、碱或碱性溶液或它们的组合。例如,本文中所述的涂覆制品可在暴露于(例如,与其接触、浸没于其中等)腐蚀环境(例如,腐蚀性液体、蒸气或潮湿环境)后抵抗腐蚀。

[0083] 耐腐蚀性可使用例如ASTM B845(标题为“Standard Guide for Mixed Flowing

Gas (MFG) Tests for Electrical Contacts”)等试验遵循IIa类方案进行评价,也可用于评价涂覆制品的耐腐蚀性。这些试验概述使涂覆的衬底试样暴露于腐蚀性气氛(即, NO_2 、 H_2S 、 Cl_2 及 SO_2 的混合物)的程序。流动气体的混合物可包含 $200\pm 50\text{ppb NO}_2$ 、 $10\pm 5\text{ppb H}_2\text{S}$ 、 $10\pm 3\text{ppb Cl}_2$ 及 $100\pm 20\text{ppb SO}_2$ 。也可控制温度及相对湿度。例如,温度可为 $30\pm 1^\circ\text{C}$,并且相对湿度可为 $70\pm 2\%$ 。

[0084] 可在根据上述试验中的一者,在暴露于腐蚀环境设定时间段之前及/或之后测定试样的低水平接触电阻。在一些实施方案中,低水平接触电阻可根据规范EIA 364的试验程序23测定。通常,试样的接触电阻率可通过使指定负载及电流下的试样与具有界定的与试样接触的横截面积的测定探针接触来测定。例如,低水平接触电阻可在25g、50g、150g、200g等负载下测定。通常,低水平接触电阻随负载增加而降低。

[0085] 在一些实施方案中,涂覆制品具有降低的低水平接触电阻。降低的低水平接触电阻对于用于电应用(例如电连接器)中的制品可为有用的。在一些情况下,制品在25g的负载下可具有小于约 $100\text{m}\Omega$ 、在一些情况下小于约 $10\text{m}\Omega$ 、在一些情况下小于约 $5\text{m}\Omega$ 及在一些情况下小于约 $1\text{m}\Omega$ 的低水平接触电阻。应理解,制品还可具有在这个范围以外的低水平接触电阻。还应理解,测定探针的接触横截面积可影响所测定的低水平接触电阻的值。

[0086] 以下实施例不应视为限制性的,而是对本发明某些特征的例示说明。

[0087] 实施例

[0088] 实施例1

[0089] 此实施例展示用多种试样达成的涂层厚度、钨含量、粒度、涂层硬度及接触电阻。

[0090] 使用电沉积方法在水性电沉积浴中使涂层电沉积于基材上。电沉积浴含有银离子物质、钨离子物质及络合剂。使涂层直接在基材衬底上形成。另外,对于试样28-35,使镍层在电沉积银基合金之前电沉积于衬底上。

[0091] 表1及表2显示这些涂层获得的结果。

[0092] 表1. 各种试样的厚度、钨含量、粒度及硬度。N.D. = 未测定。

	试样	厚度(微米)	钨(原子%)	粒度(nm)	硬度(GPa)
	1	2.9	1.0	22	2.4
	2	3.1	1.5	20	N.D.
	3	3.4	1.4	15	N.D.
	4	3.8	1.7	14	2.4
	5	3.7	7.9	5	2.2
	6	3.8	7.7	5	2.1
	7	4.2	7.1	6	N.D.
[0093]	8	4.1	6.4	7	1.6
	9	N.D.	1.2	N.D.	N.D.
	10	3.1	1.2	96	2.1
	11	4.5	1.6	N.D.	N.D.
	12	4.5	1.3	49	N.D.
	13	9.8	1.4	55	2.6
	14	7.5	1.4	49	N.D.
	15	6.4	4.9	10	2.9
	16	8.2	3.1	25	2.8
	17	7.9	4.6	10	1.8
	18	2.4	1.8	35	2.4

[0094] 表2. 各种试样的衬底、钨含量及接触电阻。N.D. = 未测定。

	试样	衬底	钨(原子%)	接触电阻(毫欧)
	19	黄铜	1.3	4.6
	20	黄铜	1.5	4.2
	21	黄铜	2.9	6.8
[0095]	22	黄铜	6.9	8.8
	23	黄铜	7.0	7.2
	24	黄铜	1.6	5.9
	25	黄铜	1.9	5.3
	26	黄铜	7.3	10.4
	27	黄铜	5.5	N.D.
	28	Ni/黄铜	1.8	7.7

	29	Ni/黄铜	2.3	6.6
	30	Ni/黄铜	6.8	8.4
	31	Ni/黄铜	5.5	10.4
[0096]	32	Ni/黄铜	0.9	6.6
	33	Ni/黄铜	1.5	5.9
	34	Ni/黄铜	6.7	8.4
	35	Ni/黄铜	7.4	8.0

[0097] 实施例2

[0098] 此实施例展示包含润滑层的材料的涂层磨损耐久性。

[0099] 使银-钨合金如上文实施例1中所述电沉积于两个球形表面及两个平板表面上。合金包含约5wt%钨,并且涂层的厚度约为80微英寸。涂层的硬度约为2.0-2.5GPa。在电沉积后,使用本领域中已知的简单的浸涂方法在一个球形表面及一个平板表面上形成润滑层。在这个实施例中,润滑剂是 Evabrite™。如下实施磨损耐久性研究:将涂覆的球形表面与涂覆的平板表面接触放置;随后,使平板表面与球形表面通过线性往复运动彼此相对磨损。如图3中所示,不包括润滑层的制品(图3A)在25个循环后显示明显的磨穿,而包括润滑层的制品(图3B)甚至在100个循环后也基本上不显示磨穿。不具有润滑层的制品的摩擦系数约为1.0,而包括润滑层的制品的摩擦系数约为0.2。

[0100] 实施例3

[0101] 此实施例展示包含具有不同重量百分比的钨的银合金的电沉积涂层的孔隙率的变化。

[0102] 图4A-4C显示根据实施例1中所述的方法电沉积的包含A) 2.3wt%钨、B) 4.5wt%钨及C) 8.7wt%钨的银-钨合金的横截面的扫描电子显微照片。图 4D显示根据一些实施方案电沉积的银-钨合金的孔隙率对钨的wt%的图。

[0103] 实施例4

[0104] 此实施例展示使用含有至少一种增亮剂的电沉积浴。

[0105] 根据实施例1中所述的方法电沉积银-钨合金。在第一种情况下,浴含有约0.2g/L到0.5g/L浓度的2,2-联吡啶增亮剂。将2,2-联吡啶溶解于乙二醇中,随后将该增亮剂添加到浴中。在另一种情况下,浴含有约2g/L浓度的3-甲酰基-1-(3-磺酸根丙基)吡啶鎓增亮剂。在两种情况下,在所有电流密度下,涂层均为明亮的。

[0106] 实施例5

[0107] 此实施例展示银-钨合金的热稳定性。

[0108] 将包含多个重量百分比的钨的银-钨合金涂层如上文实施例1中所述电沉积于基材上。使制品暴露于提高的温度达选定的时间段。图5A显示合金的粒度(nm)对钨重量百分比的图。图5B显示涂覆有Evabrite™润滑剂的银-钨涂层的接触电阻对施加负荷的图,将所述涂层加热到125℃,保持1000 小时。

[0109] 实施例6

[0110] 此实施例展示阴极表面对阳极表面积的比率的变化。

[0111] 将银-钨合金涂层如上文实施例1中所述电沉积于基材上,其中,从自耗银阳极给

浴提供银离子物质。在此实施例中,阳极的表面积是阴极的表面积的3.5倍或5倍。在阳极:阴极的表面积比率为3.5:1下,阳极钝化,并且溶液中的银离子物质不能得以补充。在阳极:阴极的表面积比率为5:1下,银浓度大致保持恒定(见图6)。

[0112] 实施例7

[0113] 此实施例展示电沉积浴的pH的变化及其与合金中的钨含量的关系。

[0114] 将银-钨合金涂层如上文实施例1中所述电沉积于基材上。使用氢氧化钠调整电沉积浴的pH。钨含量对电流密度的图显示于图7中。

[0115] 实施例8

[0116] 此实施例展示用以调整电沉积浴的pH的添加剂的变化。

[0117] 将银-钨合金涂层如上文实施例1中所述从多种浴电沉积于基材上。使用氢氧化钠、碳酸钠、氢氧化钾或碳酸钾调整电沉积浴的pH。对于含有氢氧化钠或碳酸钠的浴,未观察到沉淀(例如,钨氧化物)。相比之下,在含有氢氧化钾或碳酸钾的浴中观察到沉淀(见图8)。

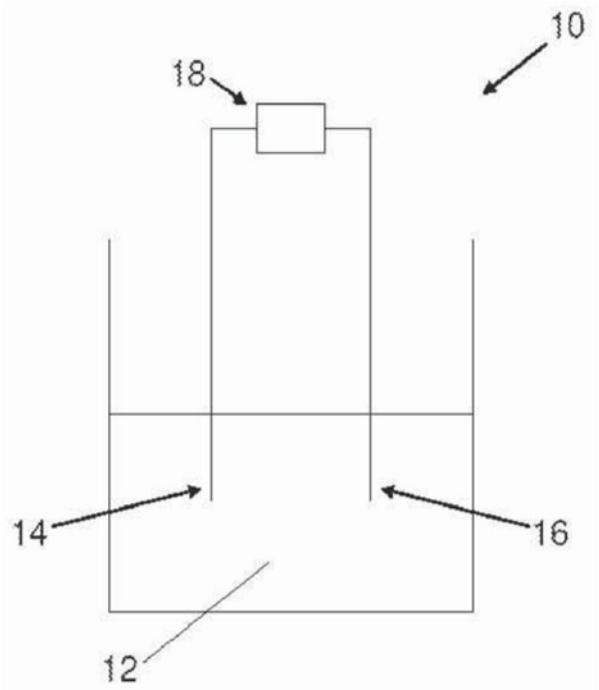


图1

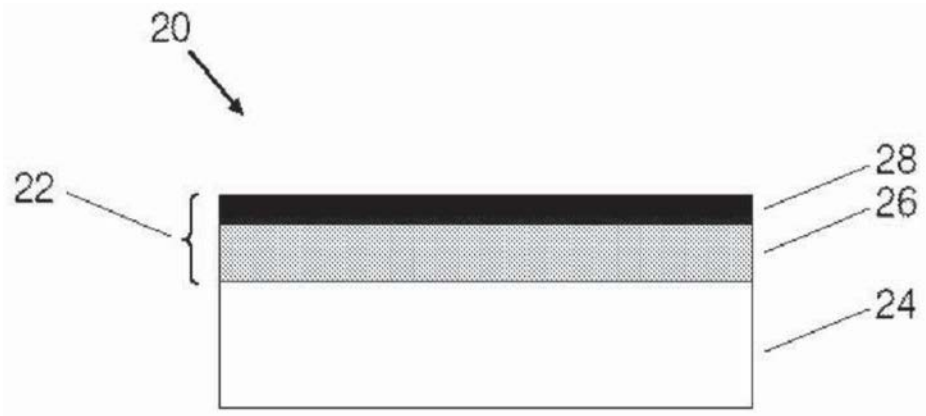


图2

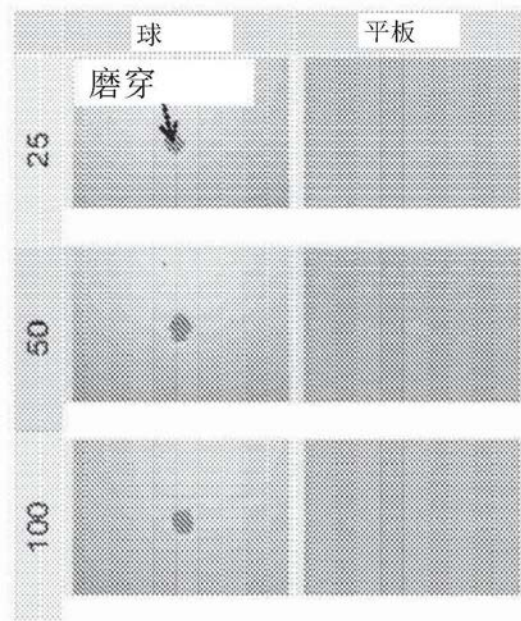


图3A

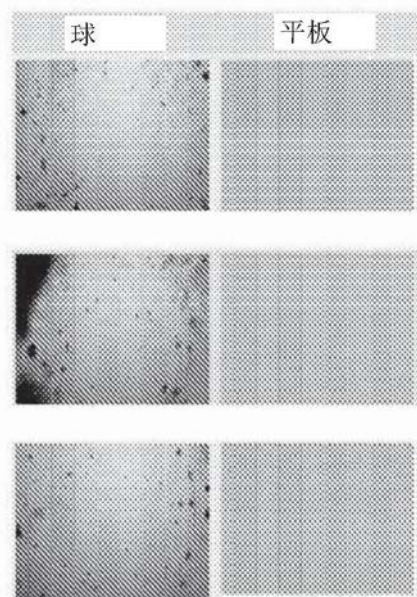


图3B

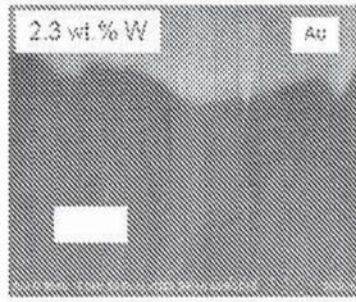


图4A

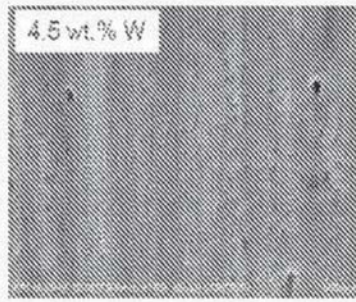


图4B

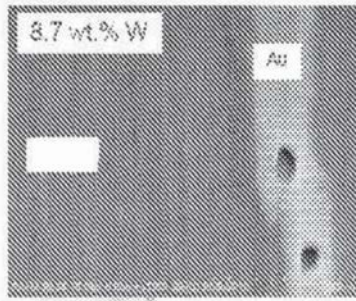


图4C

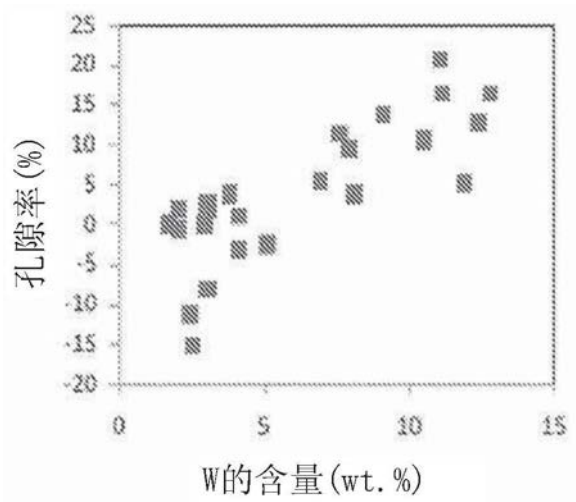


图4D

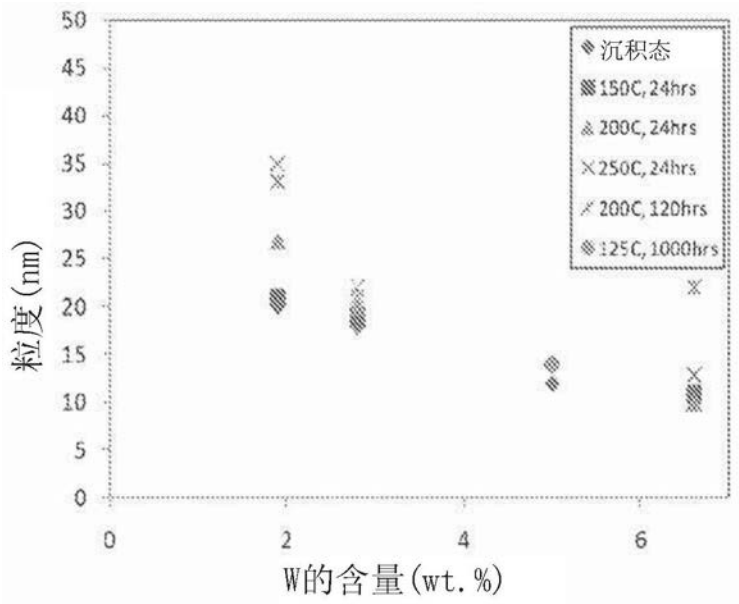


图5A

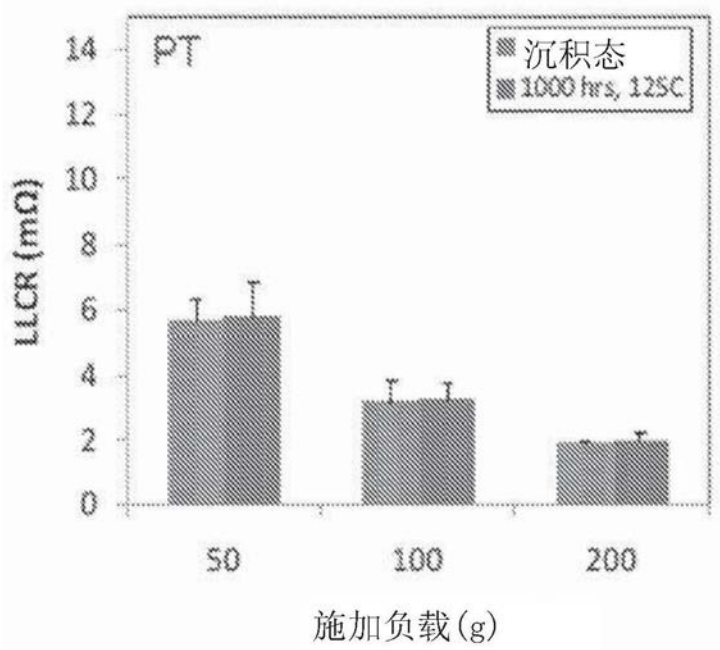


图5B

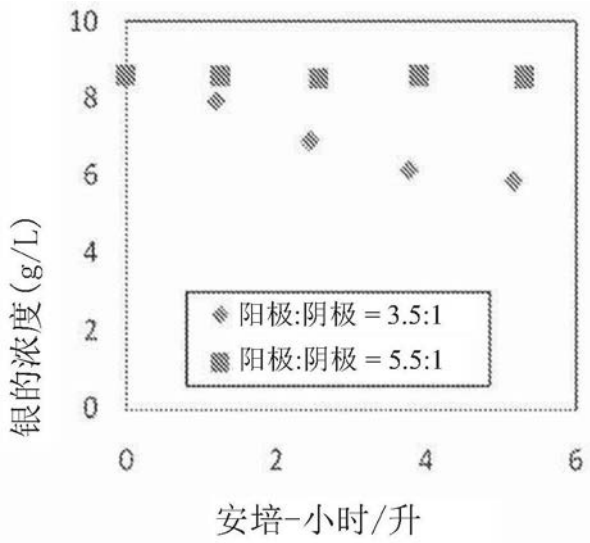


图6

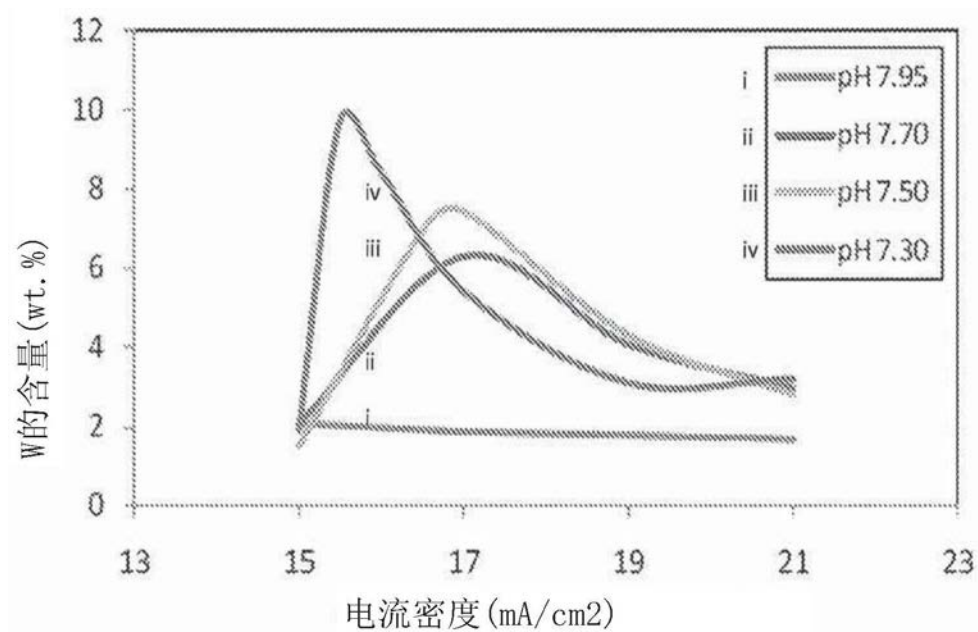


图7

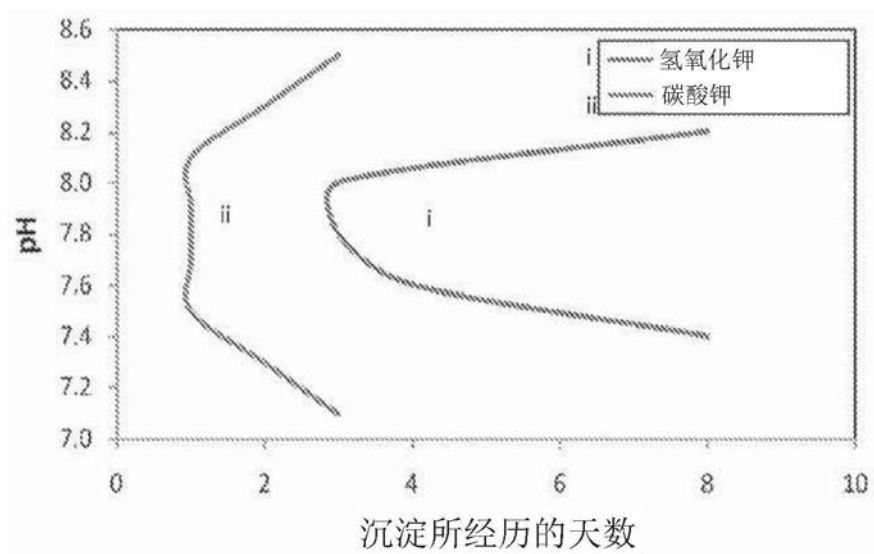


图8