正交筛选化学镀镍四元复合添加剂[1]

李宁，刘海萍，毕四富
哈尔滨工业大学应用化学系，黑龙江 哈尔滨 150001
E-mail liu-haiping@126.com

摘 要： 在已确定化学镀镍主配方基础上，为了进一步提高化学镀镍镀液稳定性，改善镀层性能，本文采用正交实验方法优选出一组新型四元复合添加剂。该添加剂包括硫脲衍生物M、KI、Pb(Ac)2 和 CuSO4• 5H2O。结果表明，与不加添加剂相比，镀液稳定性（氯化钯测试）由 21 秒提高到 12 小时；镀层的耐硝酸腐蚀性能由 23 秒提高到 404 秒。即使用该添加剂后，不仅能获得高稳定性镀液，而且能大大提高镍层的耐硝酸腐蚀性能，外观光泽、细致。与某公司一种已商品化的化镍添加剂相比，该四元复合添加剂对镀液、镀层性能的改善作用更为优异。

关键词：化学镀镍；正交试验；添加剂；耐蚀性；印刷线路板
中图分类号：TG174.44

1. 引 言

自 20 世纪 90 年代以来，化学镀镍/置换镀金作为一种表面终饰工艺广泛应用于印刷线路板行业[1,2]。在化学镀镍/置换镀金工艺中，化镍层作为中间层，在此基础上进行置换镀金，往往造成镍层的过度腐蚀，导致后续元件的焊接失效，即通常称为 “黑盘”、“黑垫”问题 ，给生产厂、供应商造成很大的损失[3,4]；置换金层一般较薄，其光亮度主要依靠底层镍光亮度。故提高镍层的耐蚀性能及改善其光亮性对于提高印刷线路板（PCB）的外观、焊接性能等有很大的意义。化学镀镍为一种热力学不稳定体系，需要向镀液中添加少量的稳定剂，以改善镀液的稳定性能[5-7]。但是大多数稳定剂在提高镀液稳定性的同时降低了镀层的耐蚀性能，如：Pb^{2+}、硫脲等[8]。因此添加剂的选择对提高镀液稳定性能及镀层的耐蚀性、光泽度尤为重要。

本文在前期开发的化学镀镍液的主体配方及单因素筛选基础上，采用正交试验，以镀速、耐蚀性、镀液稳定性能、镀层光亮性等为评价指标，研究了含硫有机化合物M和KI、$Pb(Ac)_2$、CuSO4• $5H_2O$及PPSOH五种药品的不同组合，筛选出了一组较好的四元复合添加剂。

2. 试验

2.1 施镀工艺

将规格为 20×30×0.25mm 紫铜片经前处理后，进行化学施镀。因是在铜基体上镀镍，故镀前需要进行钯盐活化。主要的工艺流程为：酸洗（3～7min） →微蚀（1.0～2.0min）→预浸（3～4min）→活化（2～4min）→化镍（10min）。镀液主体配方为：硫酸镍：27g/L；次磷酸钠：29 g/L；络合剂：39 g/L。

[1] [1]本课题得到中国国家教育部博士点基金（项目编号：20030213007）资助

2.2 测试方法

2.2.1 镀液稳定性测试

本试验采用改进了的氯化钯加速试验。前人的镀液稳定性测试[7]是在温度为 60℃左右，取化学镀镍液 50m1 于 100m1 的试管中，浸入已经恒温的水浴中。在搅拌下加入浓度为 100mg/L的PdCl2 溶液 1ml，测定镀液变黑或出现混浊的时间。但由于测试温度并不是实际施镀时镀液温度，为更好的表征镀液在实际生产中的稳定性能，本试验改为施镀温度下进行，即 88 士 1℃。

2.2.2 沉积速度测试

镍层沉积速度 v 由增重法测定。

$$v = \frac{(m_2 - m_1 + \Delta m)}{2\rho \cdot s \cdot t}$$

m_1—试片初始质量；m_2—镀后质量； m—前处理失重；s—试片表面积；t—施镀时间；由于本化镍配方获得镀层的磷含量为 9-11%，故镀层密度 ρ 取 8.0g/cm^3[9]。

2.2.3 镀层耐蚀性测试

采用硝酸点滴法[10]。在镀层表面点滴 1:1HNO3，观测点滴处镀层变化，记录出现第一个气泡时的时间，以秒计。

2.2.4 孔隙率测试

采用贴滤纸法。化学镀镍 10 min，室温下贴滤纸 l0min。记录滤纸表面单位面积的黄褐色斑点数，来评价其孔隙率。孔隙率试验溶液为：铁氰化钾 10 g/L；氯化钠 20g/L。

3. 结果与分析

3.1 正交试验选择复合添加剂

在大量单因素试验基础上，优选出 M 与 I -、Pb2+、Cu2+、PPSOH 五种药品，设计正交试验，选用 L25(56)正交表，因素水平表如表 1 所示。

表 1 正交试验因素水平表

水平	M	KI	$Pb(Ac)_2$	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	PPSOH
	A	B	C	D	E
1	24	1	0	0	0
2	26	2	0.1	10	10
3	28	3	0.5	20	20
4	30	4	1	30	30
5	32	5	1.5	40	40

以镀液稳定时间、镀速、硝酸点蚀、镀层外观（光亮性）作为正交试验的考察指标。采

用综合平衡法进行分析，先分别考察每个因素对指标的影响，然后分析比较，从而得出优选试验方案。镀层外观（光亮性）采用目测打分法。试验结果如表 2 所示。

表 2 $L25(5^5)$ 正交表及试验数据

实验号	A	B	C	D	E	镀液稳定性/min	镀速/μm·h^{-1}	硝酸点滴/s	光亮性
1	1	1	1	1	1	600.00	17.2	228.67	60.00
2	1	2	2	2	2	19.00	17.5	209.33	65.00
3	1	3	3	3	3	28.00	17.2	217.67	75.00
4	1	4	4	4	4	600.00	17.4	216.00	80.00
5	1	5	5	5	5	600.00	16.2	162.67	85.00
6	2	1	2	3	4	17.00	17.1	216.33	65.00
7	2	2	3	4	5	600.00	17.1	118.67	75.00
8	2	3	4	5	1	600.00	16.5	16.00	85.00
9	2	4	5	1	2	600.00	16.0	96.00	80.00
10	2	5	1	2	3	42.00	15.8	344.67	75.00
11	3	1	3	5	2	17.00	17.0	175.67	80.00
12	3	2	4	1	3	600.00	16.2	184.00	75.00
13	3	3	5	2	4	600.00	17.1	203.67	80.00
14	3	4	1	3	5	30.00	16.8	151.67	75.00
15	3	5	2	4	1	37.00	16.1	189.33	80.00
16	4	1	4	2	5	600.00	15.9	39.00	80.00
17	4	2	5	3	1	600.00	16.2	193.33	75.00
18	4	3	1	4	2	27.00	16.5	294.00	80.00
19	4	4	2	5	3	30.00	16.3	132.00	80.00
20	4	5	3	1	4	600.00	15.6	283.33	75.00
21	5	1	5	4	3	600.00	16.3	327.00	75.00
22	5	2	1	5	4	21.00	15.9	154.67	80.00
23	5	3	2	1	5	600.00	16.7	233.33	70.00
24	5	4	3	2	1	600.00	16.0	78.67	70.00
25	5	5	4	3	2	600.00	15.5	143.33	80.00
R 稳定	227.4	9.0	459.4	346.4	234.8				
R 镀速	1.0	1.0	0.5	0.4	0.3				
R 耐蚀	48.5	89.8	115.1	100.8	100.0				
R 光亮	5.0	7.0	8.0	10.0	3.0				

由上表中各因素极差值 R 知，A、B、C、D、E 各因素对不同指标影响不同，以主要指标镀液稳定性、镀速、镀层耐蚀性能、镀层外观来说，C、D 对镀液稳定性、镀层外观及耐蚀性能影响最大；而在试验范围内各因素对镀速影响均较小。图 1 为各因素与各项指标平均值的试验结果趋势图。

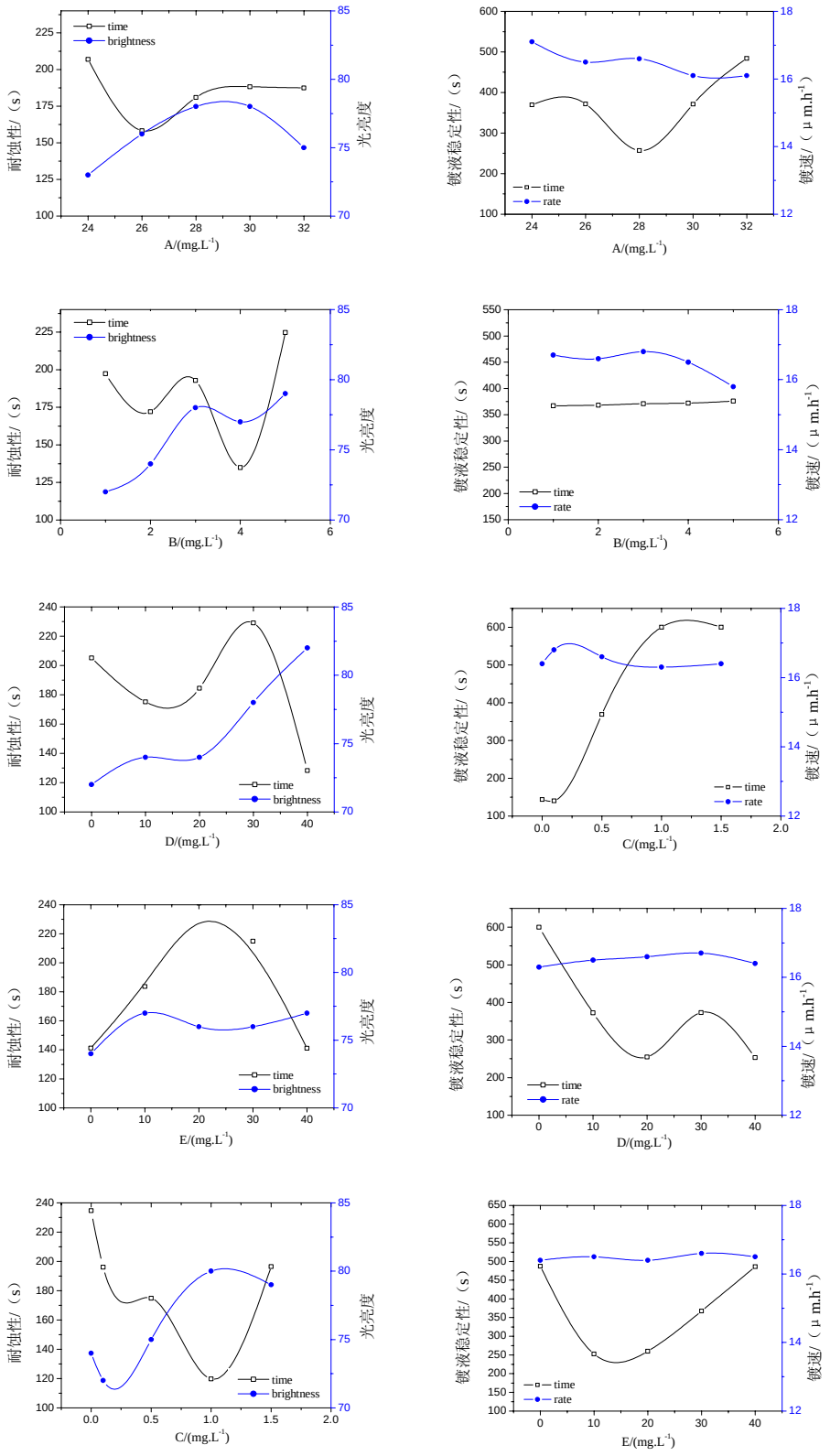


图 1 L25(5⁵)正交试验结果趋势图

由图可知：

（1）在所选择的用量范围内，镀液中 A 浓度增加，稳定性整体呈上升趋势；而耐蚀性能则下降。在 28-30mg/L 之间时镀层外观较好。综合考虑，选择 1 水平即 A：24mg/L；

（2）B 浓度变化对镀液稳定性、镀速、镀层耐蚀性能等影响不太大；而 B 浓度升高则改善了镀层外观；故选择 5 水平,即 B：5mg/L；

（3）在所选择的浓度范围内，C 对镀层光亮度、镀液稳定性、镀层耐蚀性能影响均较大。随着 C 浓度升高，镀层光亮度、镀液稳定性均增加；而镀层耐硝酸点蚀则降低；综合考虑，选择 5 水平即 1.5 mg/L；

（4）在所选择的浓度范围内，D 对镀层的光亮度具有较大的改善作用；但却降低了镀液的稳定性。在 0-30mg/L 范围内添加 D 能够提高镀层的耐蚀性；超过了 30mg/L 则会大幅降低镀层耐蚀性能。综合考虑，D 因素选择 4 水平，即 30 mg/L；

（5）添加 E 因素本来是要提高镀层的外观，但试验结果表明，E 的添加对改善镀层外观影响不大；反而会降低镀液的稳定性；因此，拟不加 E，即选择 1 水平。

根据正交试验结果，并结合前面分析，确定优选方案为 A：24mg/L；B：5mg/L；C：1.5 mg/L； D：30 mg/L。因该方案不在正交试验内，故需做追加试验，进行验证。

3.2 优选方案验证及与商业化配方相对比

在同一种化镍主体配方基础上分别采用三种实验方案：1-未加添加剂、2-商业化添加剂、3-自配添加剂（正交试验优选方案）进行试验对比，包括镀液稳定性、镀速、镀层性能等。试验结果如表 3 所示。

表 3 优选方案验证及与商业化配方对比试验结果

镀液编号	孔隙率	硝酸点滴/s	镀速	镀液稳定性	光亮性
1	0.2	23	13.7	23s	60
2	3.7	71.25	15.7	12h	80
3	4.7	404.75	15.8	12h	85

由上表可知：

（1）与正交试验的结果相比，3 号方案各项性能均较好。证明优选方案正确。

（2）1 号镀液稳定时间仅为 23 秒；而加了自配添加剂的 3 号镀液稳定时间达 12 小时，与商业化添加剂镀液的稳定效果相同。

（3）两种添加剂均能提高镀层沉积速度；同时对镀层外观均有明显改善作用；使用自配添加剂所得镀层更为平滑光亮。

（4）尽管两种添加剂的加入增大了镀层的孔隙率，却提高了镀层耐硝酸点蚀能力；加入自配添加剂的 3 号镀液，镀层的耐蚀性能更为优异。

综合以上分析，使用自配添加剂的镀液、镀层性能较商业化添加剂的性能优异。

运用优选出的四元组合添加剂，对印刷线路板软、硬板进行化学镀镍/置换镀金处理，所得镀层均匀、光亮、细致，细线路无沾丝现象。

4. 结论

（1） 通过正交试验优选出一种四元复合添加剂。该添加剂组成为：硫脲衍生物M：24mg/L；KI：5mg/L； $Pb(Ac)_2$：1.5 mg/L、 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$：30mg/L。使用该添加剂不仅使镀液稳定性提高，而且提高了镀层的耐蚀性能，改善了镀层的外观；

（2） 该添加剂对镀液、镀层性能的改善作用比某公司商业化的添加剂更为优异。有较好的商业应用前景。

参考文献

[1] 杨维生. 化学镀镍金在印制电路板制造中的应用[J]. 化工新型材料, 2002, 30(20): 24-26.
[2] 邓清田, 刘俊, 王俊峰. 印刷线路板中的选择性化学镍金技术[J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(5): 27-29.
[3] Ronad A. Bulwith, Michael Troshy, Lous M. Piccione. The ‘Black Pad’ Failure Mechanism—From Beginning to End[J]. Global SMT &Packaging Journal, 2002, 9:1-9；
[4] Mike Walsh, Newark.. Electroless Nickel Immersion Gold and Black Pad[J]. Galvanotechnik, 2002, 9: 2281~2286.
[5] W.J.Cheong, Ben L. Luan,David W. Shoesmith. The effects of stabilizers on the bath stability of electroless Ni deposition and the deposit [J]. Applied Surface Science, 2004(229): 282-300.
[6] 聂书红, 蔡珣, 陈秋龙, 符长璞, 夏承钰. 碘化钾在酸性镍磷镀液中的作用[J]. 机械工程材料, 2002, 26(5): 6~9.
[7] 卢亚辉, 黄燕滨, 时小军, 张其勇, 巴国召. 非晶态化学镀镍磷合金稳定剂研究[J]. 新技术新工艺, 2002, 11: 41~42.
[8] 周海晖, 呼延鑫, 刘剑峰. 化学镀镍溶液稳定剂的研究[J]. 电镀与环保, 1999, 19(1): 22~24.
[9] 李宁, 袁国伟, 黎德育. 化学镀镍基合金理论与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2000.
[10]陶永顺, 周喜斌. 高稳定性高耐蚀性化学镀镍磷合金镀液研究[J]. 化工机械, 2003, 30(5): 263~267.

Quaternion-complex electroless nickel additive Selecting by orthogonal test method

Li Ning, Liu Haiping, Bi Sifu
Department of applied chemistry,Harbin institute of technology, Harbin 150001, China

Abstract

The major electroless nickel bath compositions were confirmed in our previous work. In order to improve the bath stability, and the performance of the EN deposit, a new quaternion-complex additive was selected by orthogonal test method. The organic compounds M containing sulfur, KI , Pb(Ac)2 and CuSO4 • 5H2O composed the quaternion-complex additive. The results showed that the bath stability was significantly increased from 21s (without additive) to12 hours with the additive for the Pd stability test. Also, the performances of the deposits such nitric acid corrosion resistance were improve from 23s to 404s after adding the additive to the bath. Thus, the additive could significantly improve the bath stability, the nitric acid corrosion resistance and deposit appearance. Compared with a commercial additive, the quaternion complex additive had an excellent effect on the bath stability and the performance of the deposit.

Keywords: *electroless nickel; orthogonal test; additives; nitric acid corrosion resistance; PCB (printed circuit board)*