

乙醇体系中铜基材浸镀银的动力学研究

滕培秀, 魏喆良, 赵伟

(福州大学 机械工程及自动化学院, 福州 350108)

[摘要] 以硝酸银为主盐, 乙二胺为络合剂, 乙醇为溶剂, 在紫铜表面镀银。研究了浸镀银平均沉积速率随时间的变化规律, 并对沉积速率与银离子浓度、乙二胺加入量、镀液温度、镀液 pH 值和乙醇加入量等工艺参数的关系曲线进行线性拟合, 得到了各反应级数和表观活化能。最后得出动力学沉积速率方程, 并进行了验证。

[关键词] 动力学; 紫铜; 浸镀银; 乙醇; 沉积速率

[中图分类号] TQ153.1⁺6

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)02-0038-05

Kinetics of Immersion Silver Plating onto Copper Substrate in Ethanol-based Solution System

TENG Pei-xiu, WEI Zhe-liang, ZHAO Wei

(College of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

[Abstract] Silver plating on the surface of red copper was obtained by using silver nitrate as main salt, ethylenediamine as complexant and ethanol as solvent. Variation of mean deposition rate for immersion silver along with plating time was investigated. Each reaction order and the apparent activation energy were obtained by linear-fitting of the relation curve between deposition rate and silver ion concentration, amount of ethylenediamine, temperature of the solution, the pH value and amount of ethanol. Kinetics equations of deposition rate were got and be verified.

[Key words] kinetics; red copper; immersion silver; ethanol; deposition rate

随着安装工艺的更新, 电子元器件变得越来越小, 印制电路板(PCB)的线路及间隙也越来越小, 作为取代热风整平的浸镀银工艺, 其早期所使用的酸性镀液对铜基材的侵蚀会引起铜线路断线, 所以浸镀银工艺也随着历经了酸性镀液^[1-3]、微碱性镀液^[4]和非水溶液镀液^[5-7]等阶段。文中采用非水溶液体系(乙醇)镀银, 由于镀液黏度较大, 浸镀速度比水溶液慢得多, 可以获得纳米级银镀层, 以满足高端产品镀银的要求。另外, 选用乙二胺为络合剂使镀银液呈弱碱性, 可避免铜线路受到镀液的侵蚀。目前, 对于铜基材浸镀银的研究主要集中在镀液组成、工艺条件和镀层组织性能等方面, 关于沉积过程动力学的报道还较少, 而对非水溶液体系浸镀银动力学的研究还未见报道。笔者对乙醇体系浸镀银的动力学进行研究, 得出了动力学沉积速率方程, 可用于指导乙醇体系浸镀银的生产实践, 调节镀液配方和工艺条件, 也是研究乙醇体系浸镀银机理的基础, 因而具有一定的理论和实际意义。

1 实验

1.1 浸镀银工艺

基材为市售铜箔, 尺寸为 10 mm×10 mm×0.1 mm。以硝酸银为主盐, 乙二胺(en)为络合剂, 无水乙醇为溶剂, 其中硝酸银与乙二胺为分析纯。浸镀液配方和工艺条件为: 银离子质量浓度 0.5~5 g/L, en 与银离子的物质的量浓度比分别为 1:1, 2:1, 4:1, 6:1 和 8:1, 乙醇加入量为溶剂体积的 20%~100%, 镀液 pH 值 5.8~11.8, 温度 298~338 K。

1.2 沉积速率的测定

用 FA2104 电子分析天平进行称量, 分度值为 0.1 mg。称取预处理铜基材的质量 m_1 和浸镀 5 min 并吹干的试样的质量 m_2 , 则镀后质量增量为 $\Delta m = m_2 - m_1$, Δm 即为所镀金属银与被置换铜离子的质量之差。

根据式(1)计算所生成金属银的质量 $m_{\text{银}}$, 其中

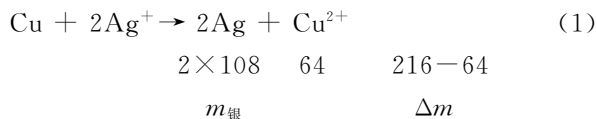
[收稿日期] 2011-11-28; **[修回日期]** 2012-01-10

[基金项目] 福州大学科技发展基金资助项目(2011-XQ-013)

[作者简介] 滕培秀(1986—), 女, 云南人, 硕士生, 主攻表面加工与改性。

[通信作者] 魏喆良(1975—), 男, 福建人, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料表面改性。

108 与 64 分别为银和铜的相对原子质量。



则 $m_{\text{银}} = 216 \cdot \Delta m / (216 - 64) = 27 \cdot \Delta m / 19$ 。为了使实验数据具有可比性,将平均沉积速率定义为单位时间内单位面积基材的质量增量^[8],即 $v = 27 \cdot \Delta m / (19 \cdot S \cdot t)$,其中 S 为基材参加反应的面积, t 为浸镀时间。

2 结果与讨论

2.1 沉积速率与时间的关系

在浸镀银过程中,因为初期阳极极化大于阴极极化,而末期则相反,故置换速率由初期的阳极过程控制过渡到末期的阴极过程控制^[9],且随着反应的进行,铜基材表面附近络合银离子的浓度和溶液中络合铜离子的浓度均发生变化,故置换反应的速率将随时间发生变化。为考察其变化情况,将预处理过的铜基材浸入一组银离子质量浓度均为 1.0 g/L,络银比均为 2:1, pH 值均为 9.8,温度均为 298 K 的镀液中,测出浸镀不同时间的平均沉积速率大小,得到如图 1 所示沉积速率随时间变化的动力学曲线。

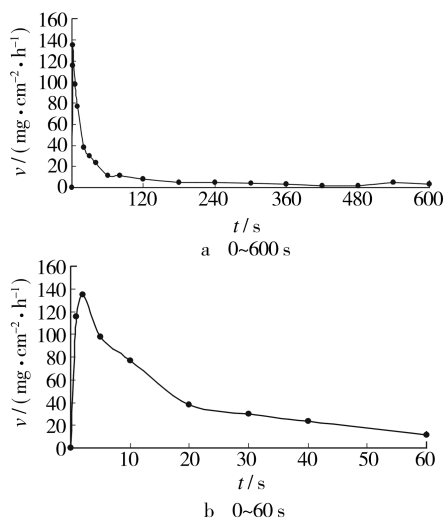


图 1 平均沉积速率随时间的变化关系

Fig. 1 Variation of mean deposition rate along with plating time

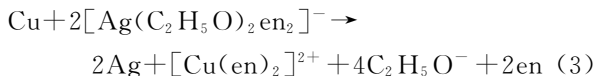
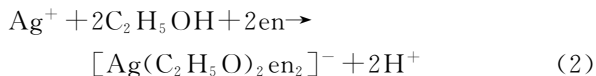
根据图 1,可将浸镀银沉积过程分为 3 个阶段:0~2 s 为快速沉积阶段,沉积速率急剧增大;2~60 s 为沉积减缓阶段,沉积速率快速下降;60 s 以后为缓慢沉积阶段,沉积速率变化不明显且趋于稳定。出现上述变化的原因是:在 0~2 s,刚开始的置换速率取决于铜基材上形成银晶核的速率,因而其值较低;随着阴极区表面的形成和扩大,置换速率迅速提高^[10]。置换反应

必须依靠铜基材的溶解才能进行^[10],此时铜基材的溶解速率较快,且其表面的溶质浓度不受传质的影响,所以沉积速率迅速增大。在 2~60 s,随着置换反应的进行,镀银层不断增长,阴极区面积的增大抑制了沉积速率,且铜基材表面银离子的浓度不断下降,需要靠传质来补充,而乙醇溶液的黏度较大,传质作用很慢,故沉积速率快速下降。在 60~600 s,沉积速率趋于稳定是由浸镀的自限性引起的,当铜基材表面完全被银原子覆盖时,阳极表面基本上变为阴极表面,银离子的传质通道相当于被关闭了,所以置换反应趋于停止,沉积速率趋于稳定。

2.2 动力学沉积速率方程及其验证

2.2.1 动力学经验方程

对于乙二胺络合乙醇体系浸镀银,铜基材表面发生的反应见式(2)和式(3):



沉积速率可以用反应物速率的减少或者生成物速率的增加来表示^[11],而由于参加反应的银离子的浓度与所生成银的浓度相等,故用银离子代替银。此外,置换镀银沉积速率还受镀液温度、pH 值等因素的影响,所以根据动力学经验等式^[12],置换镀银的沉积速率方程可写为:

$$v = k[\text{Ag}^+]^a[\text{en}]^\beta[\text{H}^+]^\gamma[\text{Cu}^{2+}]^\delta[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]^\sigma \cdot \exp[-E_a/(RT)] \quad (4)$$

式中: E_a 为反应的活化能; R 为摩尔气体常数,其值为 8.314 J/(mol·K); T 为施镀温度。

铜离子是铜基材与银离子发生置换反应的产物,由于镀液更新及时,铜离子的浓度很低,故 $[\text{Cu}^{2+}]$ 对沉积速率的影响可以忽略^[13],所以式(4)可简写为:

$$v = k_2[\text{Ag}^+]^a[\text{en}]^\beta[\text{H}^+]^\gamma[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]^\sigma \cdot \exp[-E_a/(RT)] \quad (5)$$

对式(5)两边取对数,可得:

$$\lg v = k_3 + a \lg[\text{Ag}^+] + \beta \lg[\text{en}] - \gamma \text{pH} + \sigma \lg[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] - E_a/(2.303RT) \quad (6)$$

式中: $k_3 = \lg k_2$; $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ 。

2.2.2 反应级数和表观活化能

由式(6)可知,在保持其它组分和工艺条件不变的前提下,分别测定银离子浓度、乙二胺加入量、镀液温度、镀液 pH 值和乙醇加入量发生变化时所对应的沉积速率,可以得到沉积速率与各工艺参数的关系曲线,用 Origin7.5 进行拟合,得到图 2。图 2a,b,d 和 e 中直线的斜率分别为 α , β , γ 和 σ ,即反应级数,由图 2c(即

Arrhenius 图)的斜率 $-E_a/(2.303R)$ 可求出表观活化能。

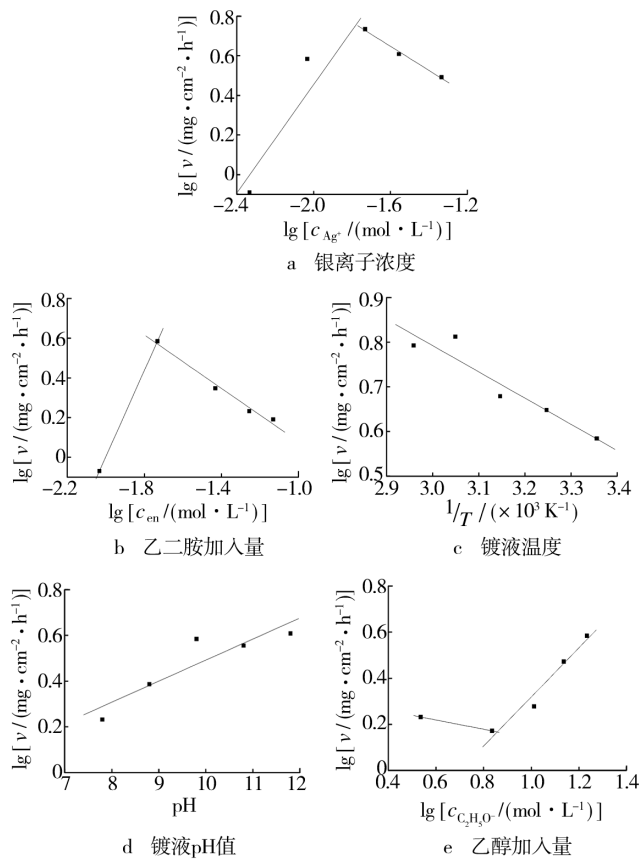


图2 浸镀银工艺参数对沉积速率的影响

Fig. 2 Effect of immersion silver parameters on deposition rate

由图2a可得,当银离子浓度小于 $0.018\ 52\ \text{mol/L}$ 时, $\alpha=1.37$, $R=0.939$, $S=0.214$,此时随着银离子浓度的提高,式(3)的平衡向右移动的动力增加,故沉积速率逐渐增快;当银离子浓度大于 $0.018\ 52\ \text{mol/L}$ 时, $\alpha=-0.61$, $R=-0.996$, $S=0.014\ 9$,此时随着银离子浓度的提高,镀液稳定性降低,容易自发分解,因此沉积速率呈下降趋势。其中, R 和 S 分别代表相关系数和剩余方差,其大小反映了拟合的可信度, R 的绝对值越接近于1则说明拟合得越好, S 越小则说明拟合越精确^[14]。

由图2b可知,当乙二胺浓度小于 $0.018\ 52\ \text{mol/L}$ 时, $\beta=2.17$, $R=1$, $S=0$,此时随着乙二胺浓度的提高,镀液中的游离银离子逐渐减少,故沉积速率逐渐增快;乙二胺浓度大于 $0.018\ 52\ \text{mol/L}$ 时, $\beta=-0.67$, $R=-0.992$, $S=0.027\ 9$,此时随着乙二胺浓度的提高,游离银离子减少,络合银离子还原为银粒子的反应会造成更大的自由能变化,降低了铜与银之间的电极电位差,使式(3)的驱动力减小,故沉积速度逐渐降低^[15]。

图2c的直线斜率为 -586.68 ,即 $-E_a/(2.303R)$

$=-586.68$,可求出 $E_a=11.23\ \text{kJ/mol}$ 。表观活化能不高,说明银颗粒沉积长大的阻力不大^[13],而且活化能小于 $13\ \text{kJ/mol}$,可以初步判断,乙二胺络合的乙醇体系浸镀银沉积速率受扩散控制^[16]。

由图2d可得, $\gamma=0.09$, $R=0.908$, $S=0.077\ 8$ 。

由图2e可得,当乙醇浓度小于 $6.85\ \text{mol/L}$ 时, $\sigma=-0.20$, $R=-1$, $S=0$,此时水为主要溶剂,随着乙醇浓度的提高,镀液中的水、乙醇与银离子争夺配体,镀液稳定性降低,故沉积速率逐渐降低;当乙醇浓度大于 $6.85\ \text{mol/L}$ 时, $\sigma=1.06$, $R=0.980$, $S=0.044\ 7$,此时乙醇为主要溶剂,随着乙醇浓度的提高,镀液中的游离银离子降低,镀液稳定性增强,故沉积速率提高。

2.2.3 动力学沉积速率方程的建立

将相应的反应级数及表观活化能 E_a 分别代入式(6)中,可获得动力学沉积速率方程。

1) 当 $[\text{Ag}^+]<0.018\ 52\ \text{mol/L}$, $[\text{en}]\leq 0.018\ 52\ \text{mol/L}$ 且 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]<6.85\ \text{mol/L}$ 时,沉积速率方程为:

$$\lg v_1 = k_{31} + 1.37\lg[\text{Ag}^+] + 2.17\lg[\text{en}] + 0.09\text{pH} - 0.20\lg[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] - 586.68/T \quad (7)$$

将 $\text{pH}=9.8$, $T=298\ \text{K}$, $[\text{Ag}^+]=0.009\ 26\ \text{mol/L}$, $[\text{en}]=0.018\ 52\ \text{mol/L}$ 代入式(7),并求出 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$ 为 $3.43, 6.85\ \text{mol/L}$ 时 k_{31} 的平均值为 7.97 ,那么 k_{21} 就为 9.34×10^7 ,则沉积速率方程为:

$$v_1 = 9.34\times 10^7 [\text{Ag}^+]^{1.37} [\text{en}]^{2.17} [\text{H}^+]^{-0.09} \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]^{-0.20} \exp(-1\ 351.12/T) \quad (8)$$

2) 当 $[\text{Ag}^+]<0.018\ 52\ \text{mol/L}$, $[\text{en}]\leq 0.018\ 52\ \text{mol/L}$ 且 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]\geq 6.85\ \text{mol/L}$ 时,沉积速率方程为:

$$\lg v_2 = k_{32} + 1.37\lg[\text{Ag}^+] + 2.17\lg[\text{en}] + 0.09\text{pH} + 1.06\lg[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] - 586.68/T \quad (9)$$

将 $\text{pH}=9.8$, $T=298\ \text{K}$, $[\text{Ag}^+]=0.009\ 26\ \text{mol/L}$, $[\text{en}]=0.018\ 52\ \text{mol/L}$ 代入式(9),并求出 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$ 为 $13.7, 17.13\ \text{mol/L}$ 时 k_{32} 的平均值为 6.9 ,那么 k_{22} 就为 8.01×10^6 ,则沉积速率方程为:

$$v_2 = 8.01\times 10^6 [\text{Ag}^+]^{1.37} [\text{en}]^{2.17} [\text{H}^+]^{-0.09} \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]^{1.06} \exp(-1\ 351.12/T) \quad (10)$$

3) 当 $[\text{Ag}^+]<0.018\ 52\ \text{mol/L}$, $[\text{en}]>0.018\ 52\ \text{mol/L}$ 且 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]<6.85\ \text{mol/L}$ 时,沉积速率方程为:

$$\lg v_3 = k_{33} + 1.37\lg[\text{Ag}^+] - 0.67\lg[\text{en}] + 0.09\text{pH} - 0.20\lg[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] - 586.68/T \quad (11)$$

将 $\text{pH}=9.8$, $T=298\ \text{K}$, $[\text{Ag}^+]=0.009\ 26\ \text{mol/L}$, $[\text{en}]=0.018\ 52\ \text{mol/L}$ 代入式(11),求出 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$ 为 $3.43, 6.85\ \text{mol/L}$ 时 k_{33} 的平均值为 3.05 ,那么 k_{23}

就为 1.12×10^3 , 则沉积速率方程为:

$$v_3 = 1.12 \times 10^3 [\text{Ag}^+]^{1.37} [\text{en}]^{-0.67} [\text{H}^+]^{-0.09} \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]^{-0.20} \exp(-1351.12/T) \quad (12)$$

4) 当 $[\text{Ag}^+] < 0.01852 \text{ mol/L}$, $[\text{en}] > 0.01852 \text{ mol/L}$ 且 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] \geq 6.85 \text{ mol/L}$ 时, 沉积速率方程为:

$$\lg v_4 = k_{34} + 1.37 \lg [\text{Ag}^+] - 0.67 \lg [\text{en}] + 0.09 \text{pH} + 1.06 \lg [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] - 586.68/T \quad (13)$$

将 $\text{pH} = 9.8$, $T = 298 \text{ K}$, $[\text{Ag}^+] = 0.00926 \text{ mol/L}$, $[\text{en}] = 0.01852 \text{ mol/L}$ 代入式(13), 求出 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$ 为 $3.43, 6.85 \text{ mol/L}$ 时 k_{34} 的平均值为 1.98 , 那么 k_{24} 就为 96.33 , 则沉积速率方程为:

$$v_4 = 96.33 [\text{Ag}^+]^{1.37} [\text{en}]^{-0.67} [\text{H}^+]^{-0.09} \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]^{1.06} \exp(-1351.12/T) \quad (14)$$

5) 当 $[\text{Ag}^+] \geq 0.01852 \text{ mol/L}$, $[\text{en}] \leq 0.01852 \text{ mol/L}$ 且 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] < 6.85 \text{ mol/L}$ 时, 沉积速率方程为:

$$\lg v_5 = k_{35} - 0.61 \lg [\text{Ag}^+] + 2.17 \lg [\text{en}] + 0.09 \text{pH} - 0.20 \lg [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] - 586.68/T \quad (15)$$

将 $\text{pH} = 9.8$, $T = 298 \text{ K}$, $[\text{Ag}^+] = 0.00926 \text{ mol/L}$, $[\text{en}] = 0.01852 \text{ mol/L}$ 代入式(15), 求出 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$ 为 $3.43, 6.85 \text{ mol/L}$ 时 k_{35} 的平均值为 3.94 , 那么 k_{25} 就为 8.79×10^3 , 则沉积速率方程为:

$$v_5 = 8.79 \times 10^3 [\text{Ag}^+]^{-0.61} [\text{en}]^{2.17} [\text{H}^+]^{-0.09} \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]^{-0.20} \exp(-1351.12/T) \quad (16)$$

6) 当 $[\text{Ag}^+] \geq 0.01852 \text{ mol/L}$, $[\text{en}] \leq 0.01852 \text{ mol/L}$ 且 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] \geq 6.85 \text{ mol/L}$ 时, 沉积速率方程为:

$$\lg v_6 = k_{36} - 0.61 \lg [\text{Ag}^+] + 2.17 \lg [\text{en}] + 0.09 \text{pH} + 1.06 \lg [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] - 586.68/T \quad (17)$$

将 $[\text{en}] = 0.01852 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 9.8$, $T = 298 \text{ K}$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] = 17.13 \text{ mol/L}$ 代入式(17), 求出 $[\text{Ag}^+]$ 为 $0.01852, 0.02778 \text{ mol/L}$ 时 k_{36} 的平均值为 3.21 , 那么 k_{26} 就为 1.61×10^3 , 则沉积速率方程为:

$$v_6 = 1.61 \times 10^3 [\text{Ag}^+]^{-0.61} [\text{en}]^{2.17} [\text{H}^+]^{-0.09} \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]^{1.06} \exp(-1351.12/T) \quad (18)$$

7) 当 $[\text{Ag}^+] \geq 0.01852 \text{ mol/L}$, $[\text{en}] > 0.01852 \text{ mol/L}$ 且 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] < 6.85 \text{ mol/L}$ 时, 沉积速率方程为:

$$\lg v_7 = k_{37} - 0.61 \lg [\text{Ag}^+] - 0.67 \lg [\text{en}] + 0.09 \text{pH} - 0.20 \lg [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] - 586.68/T \quad (19)$$

将 $\text{pH} = 9.8$, $T = 298 \text{ K}$, $[\text{Ag}^+] = 0.00926 \text{ mol/L}$, $[\text{en}] = 0.01852 \text{ mol/L}$ 代入式(18), 求出 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$ 为 $3.43, 6.85 \text{ mol/L}$ 时 k_{37} 的平均值为 -0.97 , 那么 k_{27} 就为 0.106 , 则沉积速率方程为:

$$v_7 = 0.106 [\text{Ag}^+]^{-0.61} [\text{en}]^{-0.67} [\text{H}^+]^{-0.09} \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]^{-0.20} \exp(-1351.12/T) \quad (20)$$

8) 当 $[\text{Ag}^+] \geq 0.01852 \text{ mol/L}$, $[\text{en}] > 0.01852 \text{ mol/L}$ 且 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] \geq 6.85 \text{ mol/L}$ 时, 沉积速率方程为:

$$\lg v_8 = k_{38} - 0.61 \lg [\text{Ag}^+] - 0.67 \lg [\text{en}] + 0.09 \text{pH} + 1.06 \lg [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] - 586.68/T \quad (21)$$

将 $[\text{en}] = 0.01852 \text{ mol/L}$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] = 17.13 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 9.8$, $T = 298 \text{ K}$ 代入式(21), 并且求出 $[\text{Ag}^+]$ 为 $0.01852, 0.02778 \text{ mol/L}$ 时 k_{38} 的平均值为 -1.71 , 那么 k_{28} 就为 0.019 , 则沉积速率方程为:

$$v_8 = 0.019 [\text{Ag}^+]^{-0.61} [\text{en}]^{-0.67} [\text{H}^+]^{-0.09} \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]^{1.06} \exp(-1351.12/T) \quad (22)$$

2.2.4 动力学沉积速率方程的验证

为考察上述动力学方程的准确性和实用性, 选取了几组不同的镀银条件进行试验, 将实测沉积银速率 $v_{\text{测}}$ 与方程计算的 $v_{\text{计}}$ 进行对比, 结果见表 1, 表中相对误差 $= (v_{\text{计}} - v_{\text{测}}) / v_{\text{计}} \times 100\%$ 。

从表 1 可以看出, 在大多数情况下, 实测沉积速率 $v_{\text{测}}$ 与按前述动力学沉积速率方程计算的 $v_{\text{计}}$ 非常接近, 相对误差在 $0 \sim 15\%$ 之间, 所以前述方程可基本上反映出各个因素对沉积速率的影响, 对浸镀银沉积过程的调节和产物的控制具有一定的指导意义。另外, 从表 1 中还可以看出, 银离子浓度较低以及改变 pH 值时, 相对误差较大。原因是: 银离子浓度较低时, 基材表面的溶质浓度较低, 其在乙醇溶液中扩散较慢, 沉积速率较低, 使得 $v_{\text{测}} \ll v_{\text{计}}$; 改变 pH 值时, 由于有机溶剂的 pH 与水溶液的 pH 颇为不同^[11], 所以按照水溶液中 $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ 计算出的 $[\text{H}^+]$ 与实际情况有所差别。此外, 试验中不可避免的误差也会造成 $v_{\text{计}}$ 与 $v_{\text{测}}$ 偏差较大。

3 结论

1) 浸镀银沉积速率随时间变化的动力学曲线呈现三阶段规律: 第一阶段沉积速率急剧增大, 第二阶段沉积速率快速下降, 第三阶段沉积速率变化不明显且趋于稳定。

2) 通过试验及计算分析表明, 乙醇体系浸镀银的表观活化能 $E_a = 11.23 \text{ kJ/mol}$, 可初步判断乙二胺络合下乙醇体系浸镀银沉积速率受扩散控制。

3) 通过试验及计算, 得到一系列动力学沉积速率方程, 对于以乙二胺为络合剂、乙醇为溶剂的浸镀银沉积过程的调节和产物的控制具有一定的指导意义。

表 1 $v_{\text{测}}$ 与 $v_{\text{计}}$ 的对比
Tab.1 The comparison of the real depositing rate and the theory rate

$[\text{Ag}^+]$ /(mol·L)	$[\text{en}]$ /(mol·L)	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$ /(mol·L)	$[\text{H}^+]$ /(mol·L)	温度 /K	$v_{\text{测}}$ /(mg·cm ⁻² ·h ⁻¹)	$v_{\text{计}}$ /(mg·cm ⁻² ·h ⁻¹)	相对误差 /%
0.004 63	0.018 52	17.13	1.585×10^{-10}	298	0.812	1.464	44.54
0.009 26	0.018 52	17.13	1.585×10^{-10}	298	3.841	3.786	-1.45
0.018 52	0.018 52	17.13	1.585×10^{-10}	298	5.426	5.291	-2.55
0.027 78	0.018 52	17.13	1.585×10^{-10}	298	4.060	4.132	1.74
0.046 30	0.018 52	17.13	1.585×10^{-10}	298	3.100	3.025	-2.48
0.009 26	0.009 26	17.13	1.585×10^{-10}	298	0.853	0.841	-1.43
0.009 26	0.037 04	17.13	1.585×10^{-10}	298	2.224	2.379	6.52
0.009 26	0.055 56	17.13	1.585×10^{-10}	298	1.705	1.813	5.96
0.009 26	0.074 08	17.13	1.585×10^{-10}	298	1.550	1.495	-3.68
0.009 26	0.018 52	17.13	1.585×10^{-8}	298	1.705	2.501	31.83
0.009 26	0.018 52	17.13	1.585×10^{-9}	298	2.436	3.077	20.83
0.009 26	0.018 52	17.13	1.585×10^{-11}	298	3.590	4.657	22.91
0.009 26	0.018 52	17.13	1.585×10^{-12}	298	4.060	5.729	29.13
0.009 26	0.018 52	3.43	1.585×10^{-10}	298	1.705	1.698	-0.41
0.009 26	0.018 52	6.85	1.585×10^{-10}	298	1.483	1.479	-0.27
0.009 26	0.018 52	10.28	1.585×10^{-10}	298	1.895	2.203	13.98
0.009 26	0.018 52	13.70	1.585×10^{-10}	298	2.966	2.987	0.70
0.009 26	0.018 52	17.13	1.585×10^{-10}	308	4.449	4.387	-1.41
0.009 26	0.018 52	17.13	1.585×10^{-10}	318	4.651	5.036	7.65
0.009 26	0.018 52	17.13	1.585×10^{-10}	328	6.496	5.732	-13.30
0.009 26	0.018 52	17.13	1.585×10^{-10}	338	6.201	6.477	4.26

[参 考 文 献]

[1] 苏塔 A M, 麦克格拉夫 P T. 镀银: 英国, 1175284[P]. 1998-03-04.

[2] 汉斯-于尔根·施赖埃尔, 哈特穆特·马尔高. 银的浸镀: 德国, 1639385[P]. 2005-07-13.

[3] 卡尔·哈奇森, 哈特穆特·马尔科, 克里斯蒂安·斯帕林. 在金属表面上无电电镀银的浴及方法: 德国, 1468324 [P]. 2004-01-14.

[4] 方景礼, 陈建国, 赖永康. 微碱性化学镀银液: 中国, 101182637[P]. 2008-05-21.

[5] SMITH E L, ABBOTT A P, GRIFFIN J, et al. Pilot Trials of Immersion Silver Deposition Using a Choline Chloride Based Ionic Liquid[J]. Circuit World, 2010, 36(1): 3-9.

[6] 唐电, 魏喆良, 邵艳群, 等. 非水溶液沉积精细结构银镀层的方法及其应用: 中国, 1563489[P]. 2005-01-12.

[7] 孙建军, 陈锦怀, 谢步高, 等. 一种非水无氰镀银电镀液: 中国, 101311321[P]. 2008-11-26.

[8] 黄浩. 化学沉积银和银钨合金的工艺研究[D]. 福州: 福州大学, 2005.

[9] 陈世瑄. 置换过程的电化学和工艺分析[J]. 上海有色金属, 1996, 17(1): 36-41.

[10] 黄子勋. 实用电镀技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 289-293.

[11] 藤岛昭. 电化学测定方法[M]. 陈震, 译. 北京: 北京大学出版社, 1995: 16-17.

[12] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000: 300-301.

[13] 黄浩, 魏喆良, 张腾, 等. 置换法化学沉积银的动力学研究[J]. 金属热处理, 2006, 31(5): 64-67.

[14] 刘昌辉, 何华辉, 李海华, 等. 化学镀 CoB 薄膜动力学参数的回归分析[J]. 华中科技大学学报: 自然科学版, 2005, 33(7): 54-57.

[15] 魏喆良. 乙二醇对铜基材浸镀银的影响[J]. 表面技术, 2008, 37(2): 31-33.

[16] 蒋汉瀛. 湿法冶金过程物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 71-171.