

综 述

陶瓷表面化学镀的前处理工艺新进展

谷 新,王周成,林昌健

(厦门大学化学化工学院,固体表面物理化学国家重点实验室,福建 厦门 361005)

[摘 要] 综述了非金属表面化学镀前处理工艺的现状和发展,对陶瓷化学镀的粗化和活化工艺的新进展进行了评述,侧重讨论了离子型、胶体钨型、浆料型、分子自组装吸附钨型、贱金属型活化工艺特点和进展,并展望了今后发展方向。

[关键词] 陶瓷;化学镀;前处理工艺;化学粗化;活化

[中图分类号] TQ153.3

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-1560(2003)09-0001-04

New Developing of Pretreatment Process for Electroless Plating of Ceramics

GU Xin, WANG Zhou-cheng, LIN Chang-jian

(State Key Laboratory for Physics Chemistry of Solid Surfaces, School of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The new developing of pretreatment processes for electroless plating of non-metallic materials were reviewed, especially for the chemical roughen and activating processes of electroless plating on ceramic surface. The technical characteristics of several activating processes were discussed, and the developing of pretreatment process was prospected.

Key words: ceramic; electroless plating; pretreatment process; chemical roughen; activating

0 前 言

自从 1947 年,美国的 Brenner 和 Riddell^[1]提出了沉积非粉状镍的方法,提出了形成镀层的催化特性,实现化学镀镍技术的工业应用以来,化学镀镍等金属技术逐渐应用于工业生产,尤其是经过 50 多年的发展,化学镀技术已广泛应用于陶瓷等非金属材料金属化。传统的电子陶瓷表面金属化工艺是采用镀银法,由于其工艺较复杂、设备投资大、成本较高,而且镀银层的耐焊性、耐磨性较差,遇到空气中的硫化物、氯化物容易变色,而化学镀技术工艺较简单,成本较低,所以在电子工业中的镀银工艺逐渐被化学镀镍、铜等所取代。随着陶瓷材料的应用和发展,化学镀在其他功能性陶瓷基上的应用也越来越广泛。

众所周知,瓷件是电和热的不良导体,对镍等金属的化学还原不具催化活性,尤其是在沉积过程中要保持一定结合力,如不作预处理,则不可能实现在陶瓷表面化学镀,而且瓷件表面的前处理对镀层的质量、镀液的寿命都有很大的影响。Henry^[2]等强调了“基体准备对化学镀镍和化学复合镀的重要性”,Durkin 在 1997 年美国化学镀镍年会上就提出了“S. C. R. A. P”化学镀工艺的重要步骤,其中 S 为基体, C 为清洗, R 为水洗, A 为活化, P 为镀,而 S、C、R、A 都属于前处理的工艺过程,足见前处理过程的重

要性。有关化学镀前处理工艺的研究相当多,而且对不同的材料前处理工艺也有所不同,20 世纪 80 年代末以来涌现出了许多有关非金属材料化学镀前处理的新工艺和方法。

1 陶瓷表面的活化前处理

陶瓷基化学镀镍预处理的基本工艺流程:基体机械处理 - 化学除油 - 化学粗化 - 敏化、活化。

(1) 基体的机械处理 基体处理是化学镀前处理的第一步,直接影响敏化和活化效果,是很重要的一步。通常,素烧陶瓷的表面粗糙不平,需要喷砂打磨或砂纸打磨平整至需要的粗糙度;而釉面陶瓷由于表面过于光滑,需要石英砂喷砂打磨至要求的粗糙度,一般采用 120~180 号的石英砂。

(2) 化学除油 化学除油常见的有两步除油法,即先有机溶剂除油,再碱性溶液除油。这样的两步除油法的除油效果比较彻底,由于陶瓷的多孔结构,为防止化学除油液大量渗入陶瓷细微裂缝内影响镀层质量和陶瓷性能,可在除油前用去离子水浸泡一段时间,让陶瓷的孔隙吸收足水分。

(3) 化学粗化 陶瓷与镀层的相互作用中,延晶、扩散和键合的作用十分微弱,镀层与基体表面的的结合主要靠机械结合,因此基体的形貌对镀层与基体的结合力影响比较突出,有必要通过化学粗化改善表面形貌以提高结合力。

化学粗化的实质是对陶瓷表面进行刻蚀,使表面形成无数凹

[收稿日期] 2003-04-18

槽、微孔,造成表面微观粗糙以增大基体的表面积,确保化学镀所需要的“锁扣效应”,从而提高镀层与基体的结合强度;化学粗化还可去除基体上的油污和氧化物及其他的粘附或吸附物,使基体露出新鲜的活化组织,提高对活化液的浸润性,有利于活化时形成尽量多的分布均匀的催化活性中心。

普遍采用的粗化液含 F^- ,但对不同的陶瓷,需采用不同化学成分和浓度的粗化液才能有最佳的粗化效果。而且,经化学粗化的陶瓷,酸可能会渗透到较深的孔隙中,必须彻底清洗,清洗后在 70~90 条件下烘烤 30~60 min。文献[3]对此进行了研究,对配方(1)含铬酸酐、氢氟酸、硫酸和配方(2)含硫酸、氢氟酸、水方对粗面陶瓷和釉面陶瓷的粗化效果、化学镀铜层的染色现象进行了比较得出,前者适合釉面陶瓷,而后者适合粗面陶瓷。

对某些陶瓷还可以用碱金属的氢氧化物或盐来腐蚀粗化,DeLuca等^[4]发明了一种用碱金属与其他惰性材料粉末的混合物在高温下粗化陶瓷的工艺。其具体的工艺过程:先在 50% 的 NaOH 溶液中加入 2% 的活性 Al_2O_3 ,不断搅拌 1 h,使 Al_2O_3 不凝聚成团;然后将热的碱溶液中清洗后的陶瓷基体置于上述混合物中并不断搅拌,一段时间后将基体取出在 600 时处理 7 min,冷却 5 min 后依次用水和 35% 的硫酸清洗,彻底除去基体上的 NaOH。该工艺简单、方便,不需用 HF,可以用于很多电子陶瓷如:氧化铝陶瓷、氮化硅陶瓷、钛酸钡陶瓷等的粗化。以上工艺还可以用 Na_2CO_3 , KNO_3 , ZrO_2 , 高岭土等物来配制。工艺关键是必须将覆盖了粗化物的基体加热到所含的碱金属化合物熔融,因此所要求的处理温度较高。

沈伟等^[5]对 Al_2O_3 陶瓷的化学粗化进行了较系统的研究,通过对含 F^- 的刻蚀液体系与熔融的 NaOH 刻蚀体系的比较,发现熔融的 NaOH 可以择优刻蚀 Al_2O_3 晶粒表面,并显著地提高了表面的浸润性能,有利于形成“球-窝承插”结构,得到具有最高结合力的镀层。

2 活化

陶瓷对化学镀不具有催化活性,必须用贵金属催化剂活化,应用最为广泛的是钯和银。目前正在研究和应用的活化工艺可分为:离子钯型活化工艺、胶体钯型活化工艺、浆料钯型活化工艺、分子自组装吸附钯型、贱金属活化工艺等。

2.1 离子钯型活化工艺

离子钯型活化工艺有多种,最早的是敏化-活化两步法^[6],即用酸性的 $SnCl_2$ 溶液作为敏化剂,酸性的 $PdCl_2$ 溶液作为活化剂,对于化学镀铜还可以用银盐来代替钯盐。在该过程中,基体浸泡在敏化剂中, Sn^{2+} 吸附在基体表面,然后将基体浸泡到活化剂中, Pd^{2+} 被还原成 Pd 沉积在基体表面,反应为 $Sn^{2+} + Pd^{2+} = Sn^{4+} + Pd$,一旦有钯金属颗粒沉积在基体上,化学沉积就可进行。

有研究者^[7]对用 $SnCl_2-HCl$ 溶液作敏化液和 $PdCl_2-HCl$ 溶液作活化液的工艺过程进行了研究,发现 $SnCl_2$ 的浓度在 22 g/L 以上时,浓度对镀层的质量几乎没有影响,浸泡 10 min 为宜;而 $PdCl_2$ 溶液的活化很关键, $PdCl_2$ 浓度对镀层质量影响最大,应维持在 0.6 g/L 以上,在 50 时浸泡 7 min 以上。这种敏化活化两步法工艺,溶液配制简单、成本低,但操作不方便,须用大量的盐酸,

不利于环境和人体,工序间还必须用大量的去离子水清洗,而且敏化液很容易氧化和水解失效,使用周期短,因此不太适合大规模自动生产。

以后研究者对离子钯活化工艺不断研究和发展,提出了大量的新工艺。人们正在研究与发展一种新型活化工艺,即在敏化和活化之间,增加浸 $AgNO_3$ 溶液,而且经三步活化工艺处理后的基体形成了比两步法更多的均匀相似的活化中心^[8]。

Yoshiaki 等^[9]发展了一种新的离子钯型活化工艺,在基体上制备了一层 ZnO 薄膜后,将其浸泡到酸性 $PdCl_2$ 溶液中一段时间后,再进行化学镀,此工艺不需要对基体化学粗化和敏化,简化了前处理工艺,还避免了接触剧毒的含 F^- 的粗化液,有利于环保。

常见的敏化活化工艺均不能完全避免漏镀,而漏镀的原因通常是基体活化不好。袁高清^[10]等采用含氯化钯和醋酸丁脂、烷基酚聚氧乙烯醚、乙二醇丁醚等“三合一”前处理液对塑料表面进行处理,利用光敏剂在氧化态和还原态时的颜色不同,可以指示活化的效果并在一定程度上避免漏镀的发生。

日本村田公司 Kanoh^[11]等发明了一种亲水性活化催化溶液,是由乳酸盐(最好是乳酸铜和乳酸锌)、钯(最好是氯化钯)和碱性介质的混合物。只要将上述溶液旋转涂覆到基体上形成感光膜,然后经过短时间的辐照后就能沉积钯催化剂,并能用水或类似物有效地除去不需要的感光膜。该工艺简单方便、应用广泛,可用于陶瓷材料的化学镀镍、铜等。

2.2 胶体钯型活化工艺

最早的胶体钯活化工艺是 Shipley^[6]发明的。将 $PdCl_2$ 和 $SnCl_2$ 配制成一种混合的胶体钯溶液,当基体浸泡在溶液中后, $Pd-Sn$ 合金的胶体颗粒吸附在基体表面,这种胶体催化剂颗粒的直径在 5~20 nm,是一个个以原子态钯为中心的胶体颗粒,其外面包裹着一层水化的二价和四价的锡物种的聚合物,-锡酸层使胶体的表面带有负电,阻止胶粒的凝聚,同时 -锡酸的粘性也可提高胶体颗粒在基体上的吸附能力;二价锡在这一层中起抗氧化的作用,保护钯金属使钯处在低价态,保持其催化活性;然而 Sn^{4+} 吸附在 $Pd-Sn$ 合金上对化学沉积有抑制作用,因此,有必要用加速剂除去以提高催化能力,而且必须让这种胶体颗粒中的金属钯暴露出来才具有催化活性,因此必须解胶。

广泛应用于工业生产的胶体钯有两种:酸性胶体钯、盐基胶体钯^[12]。其配方为:

组成	酸性胶体钯	盐基胶体钯
$PdCl_2 / (g \cdot L^{-1})$	1.00	0.25
$SnCl_2 \cdot 2H_2O / (g \cdot L^{-1})$	60~70	7~12
盐酸(37%)/(mL L^{-1})	300	10
$Na_2SnO_3 \cdot 7H_2O / (g \cdot L^{-1})$	7.0	0.5
$NaCl / (g \cdot L^{-1})$	0	150
$NH_2CONH_2 / (g \cdot L^{-1})$	0	50
间苯二酚/(g L^{-1})	0	1

酸性胶体钯配方盐酸浓度高,对操作人员和环境有害,且成本太高,此配方用得渐少。

盐基胶体钯的配制方法:大烧杯中盛 3 L 去离子水,加入氯化钠 600 g,尿素 200 g,溶解后加间苯二酚 4 g;另将锡酸钠 2

g 用少量盐酸和水溶解,至透明后再加入 中,用水溶或可控烘箱控制液温在 35 左右待用;将 1 g 氯化钨溶于 20 mL 盐酸和 400 mL 去离子水中,冷却至 30 左右;将 28 g 氯化亚锡溶于 20 mL 盐酸中,完全溶解后在搅拌情况下加入 中,并继续搅拌 12~15 min,控制温度 35,此时溶液由墨绿色 草绿色 棕色;在搅拌情况下把 加入 中,加水至 4 L,在 50 保温 3 h。该工艺用的盐酸量较少,于环保和人体的害处较小。

尽管,胶体钨活化解胶工艺的催化性能优异,并广泛应用于非金属材料化学镀的活化。但由于工艺中要用到二价的锡和四价的锡,基体表面总会吸附 Sn^{2+} 而影响镀层的均匀性和结合力,而且 Sn^{4+} 吸附在 Pd-Sn 合金上对化学沉积有抑制作用,因此国外有研究者提出无锡的活化液工艺,国内也有研究者对无锡活化工艺进行过研究。文献[13]提到一种无 Sn() 胶体钨的制备:将 0.1~1.5 g/L PdCl_2 加入少量去离子水加热溶解、稀释,在室温下边搅拌边加入适量的稳定剂和 OP 水溶液,然后缓慢加入适量的 KBH_4 的稀碱水溶液,即形成黑色胶体钨溶液,最后加水至 1 L。关键是 NaCl、稳定剂、 KBH_4 与 PdCl_2 的量的配比要适宜,这直接影响胶体钨的稳定性及活性。

文献[14]提出了另一种胶体钨催化剂的制备:将 11.5 mg 的 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 加入到 100 mL 的容量瓶中,再加入 1 mL 1.0 mol/L 的 NaCl 溶液,使固体完全溶解,然后加入 10 mL 0.1 mol/L 的 2-吗啉基乙烷磺酸的缓冲溶液(pH=5),再加水至刻度,将容量瓶置于 25.0 ± 0.1 的水浴中恒温 20 h。然后移取出 10 mL 溶液,再补加 10 mL 同浓度的 NaCl 溶液。当基体用这种胶体钨活化后,用 AFM 检测到胶体催化剂粘附在基体表面,颗粒直径在 4~53 nm。这种胶体钨催化剂在使用时只需将催化剂与基体接触即可,不需要别的处理就可化学沉积,并能有效实现选择性化学沉积,但有使用寿命较短的缺点。

2.3 浆料钨型活化工艺

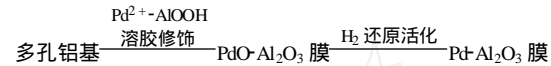
总的来说,胶体钨工艺具有良好的性能,并且已广泛应用于工业生产,然而寻找一种工艺更简单,能方便地实现局部活化,能广泛用于各种基体且不需对基体进行粗化就有良好的镀层结合力的新型工艺是很有必要的,因此有不少研究者近年开发出了浆料钨型活化工艺。

文献[15]描述了一种钨金属浆料的制备方法,称取 0.08 g PdCl_2 溶解在 0.5 mL 体积比 1:1 的 HCl 溶液中,再与 15 mL 乙二醇二乙醚混合均匀,用乙基纤维素调到合适的粘度,即得催化剂钨的浆料。使用时将浆料刷在陶瓷基体表面,在 873 K 时空气中活化就可以进行化学镀。章兆兰^[16]等研究了一种用 Pd 或 Ag 的氧化物和乙基纤维素、乙醇、乙基溶纤剂等制成活化胶,采用丝网印刷方法对陶瓷表面进行局部活化的工艺。

有关化学镀镍催化浆料的专利不少,文献[17]介绍了一种对介电陶瓷,特别是无引线瓷局部表面涂抹或印刷一层具有催化特性的有机载体浆料。该浆料经干燥、高温活化后,可直接化学镀镍或铜,最后在瓷介电容器表面局部形成一层附着力高,介电性能好,容易焊接的金属层。该浆料主要成分的配方 1: PdCl_2 , HCl, 甲基溶纤素、醋酸纤维素、聚乙二醇;配方 2: PdCl_2 , HCl, 甲基溶纤素、环己酮、松油醇、醋酸纤维素、聚乙二醇、碳粉。

以上几种催化浆料通过印刷均可较方便地实现局部化学镀镍或铜,还可较大地提高劳动生产率,大大降低原料成本。但由于活化温度较高,只能用于耐高温材料如陶瓷等化学镀的活化。

文献[18]描述了一种类似于浆料钨工艺的 Pd- Al_2O_3 复合催化膜的制备,其工艺流程为:



工艺过程关键在于 $\text{Pd}^{2+}\text{-AlOOH}$ 溶胶的制备,文献中用 2-丁醇铝水解得水软铝石沉淀,再将其胶溶得软铝石溶胶,然后将一定量的 PdCl_2 与之混合均匀即得溶胶。

2.4 分子自组装活化工艺

最近日本的森英之^[19]等发明了一种即使对粉末状物或镜面物也能容易地使用的化学镀覆活化工艺,即用一种能与贵金属离子形成配合物硅烷偶联剂对被镀物表面进行处理后,用一种含有贵金属离子的溶液处理,就可化学镀。有文献^[20,21]称之为自组装活化,其实质是,在基体表面自组装一层有机硅烷,然后再吸附上钨离子,钨离子被还原剂还原后即具有催化活性。Tesuya^[20]等人提出了 3 种硅烷偶联剂: N-(2-氨基乙基)-3-氨丙基三甲氧基硅烷, 3-氨丙基三甲氧基硅烷, 2-(三甲氧基硅烷基)-乙基吡啶,用于 SiO_2 表面化学镀镍,都得到了光亮、均一的镀层。徐丽娜^[21]等人提出了在氧化铝粉末表面化学镀分子自组装吸附钨活化工艺,在氧化铝粉末表面得到了约 2 μm 的化学镀铜层,用 XPS, AES, FTIR 等研究了钨的吸附机理,并提出了其催化机理的模型。

该工艺可以不用 SnCl_2 敏化,活性引发层厚度薄、寿命长、镀层与基体结合力强,在粉体和玻璃等难镀基上具有较大的应用潜力,但该工艺所用的偶联剂通常较贵。

2.5 贱金属活化工艺

以上的活化工艺均需 Pd 或 Ag 等贵金属,工业上每年要消耗大量的 Pd 和 Ag 等贵金属,因此以贱金属代替贵金属,节约贵金属降低成本是化学镀活化工艺研究的一个具有重大意义的课题。用铜盐做催化剂的研究较多,有研究者^[22]发明了一种加入少量(8~80 mg/L)钨离子的胶体铜活化液,该工艺活化效果较好,能大大减少贵金属的用量。

Lindsay^[23]等人发明了一种 CuCl_2 作活化剂,胂或其衍生物作还原剂,明胶作稳定剂的胶体催化剂,胶体颗粒大小在 1~20 nm 之间。具体的工艺参数为:

组成	配方一	配方二
$\text{CuCl}_2/(\text{mmol L}^{-1})$	8.89	8.89
$\text{Sn}(\text{BF}_4)_2/(\text{mmol L}^{-1})$	11.25	11.25
明胶/ (g L^{-1})	2.22	2.22
$\text{NaBH}_4/(\text{mmol L}^{-1})$	55.60	5.60
$\text{NaOH}/(\text{mmol L}^{-1})$	56.02	6.02
$\text{Na}_3\text{PO}_4/(\text{mmol L}^{-1})$	2.00	-
$\text{N}_2\text{H}_4/(\text{mmol L}^{-1})$	49.40	-
$(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3/(\text{mmol L}^{-1})$	-	52.2
pH 值	9	8

将基体与上述活化液接触 3 min 后在 80 下形成晶核,漂洗

后就可以化学镀铜。该工艺成本低,用此工艺活化的基体,化学沉积铜镀层结合力良好,但只适合于化学镀铜。

近年来国内也有不少相关研究的报道,几乎同时,袁永明^[24]等发明了一种与 Lindsay 的工艺相似的胶体铜活化液。

用镍作催化剂的活化工艺也有研究报道,李兵^[25]等人研究了一种用镍盐、适量氨水、稳定剂配制成的 pH 值为 8~9 的活化液。该工艺过程较简单,活化液稳定性较好,得到的镀层结合较好,但需活化的时间较长。

傅圣利等^[26]研究了以 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 、 NaH_2PO_2 和 CH_3OH 的混合溶液作为活化液的工艺,该工艺要求在 165~170℃ 活化 30 min,而且要求镀液中含有水合肼作还原剂。

尽管早在 20 世纪 70 年代末就有很多研究工作者致力于贱金属活化工艺研究,并有不少专利文献发表,但该工艺作为工业应用还存在很多问题,如活化效果总的来说不及贵金属,所要求的活化温度较高、时间较长等。因此到目前还未有大规模的贱金属活化工艺应用于工业生产,但毋庸置疑,作为一种低成本、环保型、节约贵金属的新型活化工艺,必然具有广阔的应用前景。

3 结束语

尽管目前陶瓷表面化学镀前处理的工艺多种多样,但仍然存在许多问题,虽然已有很多研究工作者开发出了一些工艺简单、环保型、贱金属活化、能大大提高镀层结合力的前处理工艺,但大多还停留在实验室阶段,离大规模的工业应用还有很长一段距离。而且随着陶瓷材料在各个领域的广泛应用,为了适应不同的性能要求,对其表面的金属化层的要求越来越苛刻,对陶瓷表面金属化工艺具有关键性作用的前处理工艺提出了新的要求。

因此,以下几个方面将是前处理工艺发展的方向和重点:(1)尽量简化工艺过程而不影响处理效果;(2)用贱金属代替贵金属,大量节约贵金属材料,并尽可能降低成本;(3)能大大提高镀层结合力以满足不同应用领域的要求;(4)对人体和环境无害的环保型前处理工艺;(5)能大规模应用于工业生产且真正具有经济效益和社会效益的前处理工艺;(6)随着纳米技术的飞速发展,有望将纳米技术应用于化学镀,简化化学镀的工艺过程。

[参 考 文 献]

- [1] Brenner A, Riddell G E. Nickel Plating on Steel by Chemical Reduction [J]. *Plat Surf Finish*, 1998, 85(8) :54~56.
- [2] Henry J R. The Importance of Substrate Preparation for Porper Electroless Nickel and Electroless Nickel Composite Deposition[A]. *Electroless Nickel Conference 99*[C]. Indiana :[s. n.], 1999.
- [3] 周 崎. 陶瓷仿古铜色电镀工艺[J]. *电镀与精饰*, 2000, 22(1) :25~27.
- [4] DeLuca, Michael A. Surface Preparation of Ceramic Substrates for Metallization[P]. *US Pat :4647477*, 1987-03-03.
- [5] 沈 伟,彭德全,沈晓丹. Al_2O_3 陶瓷表面金属化[A]. 第六届全国化学镀会议论文集[C]. [出版地不详]:[出版者不详], 2002, 14~20.
- [6] Yoshiki H, Hashimoto K, Fujishima A. Reaction Mechanism of Electroless Metal Deposition Using ZnO Thin Film(I) : Process of Catalyst Formation [J]. *J Electrochem Soc*, 1995, 142(2) :428~432.
- [7] Law H H, Mattoe C A, Thomson J, et al. Robust-Design of a Metallization Process for Ceramic Substrates [A]. *IEEE/ IEMT '91 IEMT Symposium [C]*. [s. l.]:[s. n.], 379~382.
- [8] Severin J W, Hbkke R, Wel H, et al. A Study on Changes in Surface Chemistry During the Initial Stages of Electroless Ni(P) Deposition on Alumina[J]. *J Electrochem Soc*, 1993, 140(3) :682~687.
- [9] Yoshiki H, Alexandruk V, Hashimoto K, et al. Electroless Copper Plating Using ZnO Thin Film Coated on a Glass Substrate [J]. *J Electrochem Soc*, 1994, 141 :56.
- [10] 袁高清,廖永忠,李翠荣,等. 塑料电镀前处理无铬“三合一”新工艺[J]. *新技术新工艺*, 1996, 3 :40~41.
- [11] Kanoh, Osamu, Yoshida, et al. Activating Catalytic Solution for Electroless Plating and Method for Electroless Plating[P]. *US Pat :5989787*, 1999-11-23.
- [12] 陈达宏. 印制电路孔金属化[J]. *电子工艺技术*, 2001, 22(3) :102~105.
- [13] 董根岭,周完贞. TY-1 型无锡()胶体钨活化液的研制和应用[J]. *电镀与精饰*, 1993, 15(3) :25~26.
- [14] Dressick WJ, Kondracki L M, Chen M S, et al. Characterization of a Colloidal Pd()-Based Catalyst Dispersion for Electroless Metal Deposition [J]. *Colloid Surf A*, 1996, 108 :101~111.
- [15] Liu B, Dai W, Wu G, et al. Amorphous Alloy/ Ceramic Composite Membrane : Preparation, Characterization and Reaction Studies[J]. *Catal Lett*, 1997, 49 :181.
- [16] 章兆兰,张 涛,姚钟华,等. 陶瓷表面局部镀用活化胶的研究[J]. *陕西化工*, 1995, 2 :29~31.
- [17] 刘炳泗,袁维富,王国斌. 无引线瓷介电容局部化学镀镍或铜方法[P]. *中国专利 :1057300A*, 1991-12-25.
- [18] Xia C R, Guo X X, Li F Q, et al. Preparation of Asymmetric Ni/ Ceramic Composite Membrane by Electroless Plating[J]. *Colloid Surf A*, 2001, 179 :229~235.
- [19] 森英之,熊谷正志. 金属镀覆的前处理剂和使用该前处理剂的金属镀覆方法[P]. *中国专利 :1262711A*, 2000-08-09.
- [20] Osaka T, Takano N, Kurokawa T, et al. Fabrication of Electroless NiReP Barrier Layer on SiO_2 without Sputtered Seed Layer [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2002, 5(1) :7~10.
- [21] 徐丽娜,徐鸿飞,周凯常,等. 自组装膜吸附钯的化学镀前活化研究[J]. *物理化学学报*, 2002, 18(3) :284~288.
- [22] Brasch, William R. Copper Colloid and Method of Activating Insulating Surfaces for Subsequent Electroplating[P]. *US Pat :4762560*, 1988-08-09.
- [23] Lindsay, Deborah J, Feldstein, et al. Activators for colloidal catalysts in electroless plating processes[P]. *US Pat :4820547*, 1988-06-27.
- [24] 袁永明,陈绍谦,谢明贵,等. 胶体铜活化液的制备方法[P]. *中国专利 :1038130A*, 1989-12-20.
- [25] 李 兵,魏锡文,张朝阳,等. 非金属材料化学镀镍活化工艺研究[J]. *材料保护*, 2001, 34(2) :17~20.
- [26] 傅圣利,李义和,王本根,等. 玻璃表面无钨活化化学镀镍的研究[J]. *电镀与精饰*, 2000, 22(5) :10~13.

[责任编辑:段金弟]