

甘油铜络合物溶液化学镀铜的研究

王鸿显¹, 赵红坤²

1. 南通大学 化学化工学院, 南通 226007; 2. 扬州大学 化学化工学院, 扬州 225002

摘要:采用单因素优选实验法研究了影响化学镀铜速率和甘油铜镀液稳定性的各因素, 确定了适宜的甘油铜化学镀液配方和工艺条件. 结果表明, 优选出的镀液稳定性相对较高、沉铜速度快、镀层外观较好.

关键词:甘油铜络合物; 化学镀铜; 沉铜速度; 镀液稳定性

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2007)03-0178-03

STUDY OF ELECTROLESS COPPER PLATING FROM COPPER-GLYCERIN COMPLEX SOLUTION

WANG Hong-xian¹, ZHAO Hong-kun²

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226007;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002

Abstract: The factors affecting the deposition rate of copper and stability of electroless copper plating solution were investigated. The formulation of bath solution and processing parameters were established by the research. The results show that the proposed bath solution was highly stable, by which copper plating had high deposition rate with good appearance. Therefore, the copper-glycerin complex solution shows a good prospect for copper plating.

Keywords: copper - glycerin complex; electroless copper plating; deposition rate; bath stability

化学镀铜工艺中人们经常使用与 Cu^{2+} 形成高稳定常数的 EDTA、TEA、TART. K. Na 等络合剂, 虽然这些络合剂能使镀液稳定、沉铜速率高、镀层较好, 但正是由于它们的强络合性能, 在废液的处理中只要有少许残余就可以带有大量有毒的重金属离子, 因而许多国家限制使用这些物质 (特别是 EDTA)^[1]. 另一方面这些络合剂的成本相对较高. 因此作者根据 Cu^{2+} 和甘油在碱性溶液中能形成稳定配合物的特征, 实验研究了甘油作为一种新的络合剂的施镀效果. 其结果表明, 甘油作为新的络合剂价格低廉、沉铜速度快, 废液易处理等优点.

Koyano H, Kato M 和 Takonouchi H 对以甘油为络合剂制备的化学镀铜液进行了化学镀铜的动力学研究, 提出了反应机理和络合物的分解机理^[2]. 但对镀铜液的优选配制方法, 温度的影响, 镀铜工艺条件, 添加剂的种类和使用量没有深入讨论. 国内也尚未见有相关的报道. 为此, 本文拟对甘油铜络合物镀液体系进行研究.

1 实验方法

主要仪器与试剂. FA2004 电子分析天平; 85-1 恒温磁力搅拌仪; 分析纯 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 分析纯甘油; 甲醛 (37%); 分析纯氢氧化钠; 纯铜片.

化学镀铜液的配制. 在硫酸铜溶液中加入一定量的甘油, 不断搅拌的同时加入 NaOH 溶液, 使生成的蓝色沉淀全部溶解成深蓝色溶液. 在保持 pH 值 13 的条件下, 加入适量复合添加剂和还原剂 (甲醛) 并搅拌均匀, 各物种的成分: 0.06 mol/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.25 mol/L 甘油, 0.15 mol/L 甲醛 (37%), 适量 (pH = 12.5) NaOH, 20mg/L 复合添加剂 (YL).

工艺条件. 采用单因素优选实验法, 研究化学镀铜速率和影响镀液稳定性的各因素, 确定最佳工艺条件.

化学镀铜速率. 采用 20 mm × 45 mm 的纯铜片为基材, 用碱去油污, 擦亮后用水冲洗干净. 电镀前放入 3 mol/L 的硫酸溶液中浸泡 2 min, 蒸馏水洗净后插入 100 ml 甘油铜镀液中. 镀覆 60 min 后取出样品用水冲洗干净, 干燥, 称重, 计算镀铜速率. 其计算公式为:

$$r(\mu\text{m}/\text{h}) = \frac{\Delta M}{\rho \cdot s \cdot t} \times 10^4$$

式中: r 为化学沉铜的速率 ($\mu\text{m}/\text{h}$); Δm 为镀覆前后的质量差 (g); ρ 为铜的密度 $8.96/\text{cm}^3$; s 为铜片面积 (cm^2); t 为镀

收稿日期: 2006-07-01 初稿; 2006-08-20 修改稿

基金项目: 江苏省教育厅科学研究计划项目 (JHZD04-021)

作者简介: 王鸿显 (1956-), 男, 学士, 教授, 从事无机材料和电化学研究

Tel: 0513-85015895 E-mail: wanghx8696@ntu.edu.cn

铜时间(h).

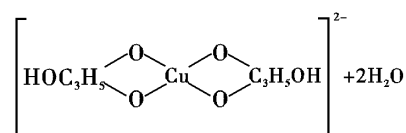
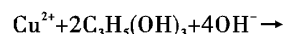
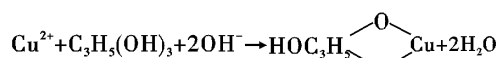
化学镀铜液的稳定性. 一般用稳定度表征化学镀铜液的稳定性^[3,4], 对于稳定度及其测定方法没有统一标准, 采用超负载多倍的情况下连续镀覆至发生自然分解是测试镀液稳定度的常用方法. 本实验采用 90 cm²/L 装载量, 连续施镀直至发生自然分解(注: 镀液中能看到有单质铜析出, 有比较明显的氢气产生)所需时间作为评价镀液稳定度的标准.

2 结果与讨论

根据 2.2 所述工艺, 在每次实验中只改变一个成分的量, 研究化学镀铜液的稳定性及镀铜速率.

2.1 甘油浓度的影响

甘油和 Cu²⁺ 的配位反应有两种形式^[2]:



从反应式可以看出, 甘油浓度的增加, 有利于 Cu²⁺ 络合物的稳定性, 甘油浓度影响的实验结果如图 1: 在保持其它条件不变的情况下, 甘油浓度的增加, 络合物的稳定性增加, 但其浓度超过 0.3 mol/L, 稳定性没有明显变化, 反而使沉铜速率减小了. 因此甘油最适宜的浓度应在 0.25 mol/L ~ 0.3 mol/L 之间. 在此浓度范围内镀液稳定性好, 沉铜速率高.

2.2 Cu²⁺ 浓度的影响

Cu²⁺ 和甘油形成的络合物浓度对镀铜速率和镀液稳定性有直接的影响, Cu²⁺ 浓度增大时镀铜速率明显加快, 但在甘油浓度不变的情况下, Cu²⁺ 增大到一定浓度时, 会使镀液稳定性降低. 只有 Cu²⁺ 控制在一定浓度时镀液才能有较好的稳定性. 实验结果如图 2. 由图看出 Cu²⁺ 的最佳浓度是 0.06 mol/L.

2.3 温度的影响

温度对镀铜速率和镀液稳定性有显著的影响, 甘油和 Cu²⁺ 所形成的配合物在室温或低于室温下是比较稳定的, 高于室温分解速度加快, 温度达 50℃ 时可观察到镀液明显的分解现象. 所以施镀过程中为保持镀液的稳定性, 温度应控制在室温(25℃)左右最为适宜, 实验结果见图 3: 最适宜的施镀温度是 25℃ ~ 30℃ 间, 低于 20℃ 镀速较慢, 高于 40℃ 镀液稳定性太低. 因此在甘油铜络合物溶液中进行化学镀铜比传统的化学镀铜方法的施镀温度要低.

2.4 还原剂甲醛浓度的影响

甲醛是化学镀铜过程中的还原剂, 甲醛浓度增大, 沉铜速率加快. 但甲醛浓度的增大也对镀液的稳定性产生明显的影响. 如果甲醛浓度过大时会使镀液的稳定性迅速降低. 另一方面甲醛浓度也不能太小, 否则会使镀速太慢. 由图 4 实验结果见, 甲醛最适宜的浓度是 0.15 mol/L ~ 0.20 mol/L 之间, 既可得证施镀的稳定性又可使沉铜速率适宜.

2.5 溶液 pH 值的影响

甲醛的还原作用与镀液的 pH 值有关, 只有在 pH > 11 的碱性条件下, 它才具有还原铜的能力. 溶液的 pH 值越高, 甲醛还原铜的作用越强, 镀速越快^[5]. 但溶液的 pH 值过高, 容易造成镀液的自分解, 降低了镀液的稳定性. 而铜和甘油只有在碱性溶液中才能形成深蓝色配合物, 因此由甘油铜络合物进行化学镀铜控制适宜的 pH 值是必需的, 实验结果见图 5: pH 值增大有利于镀铜速率和镀液的稳定性(自然分解现象时间延长), 但 pH 值超过 13 时稳定性明显降低, 所以 pH 应控制在 12.5 ~ 13 之间.

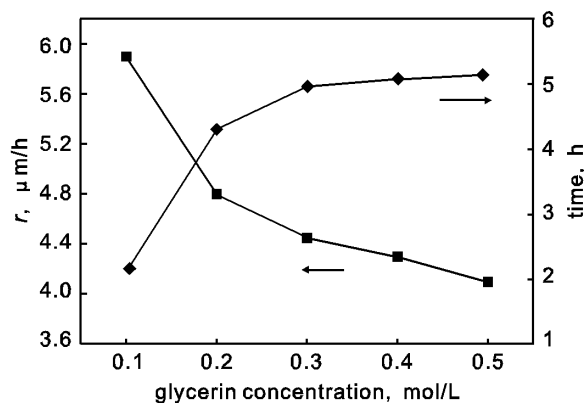


Fig. 1 Effect of glycerine concentration on deposition rate and bath stability

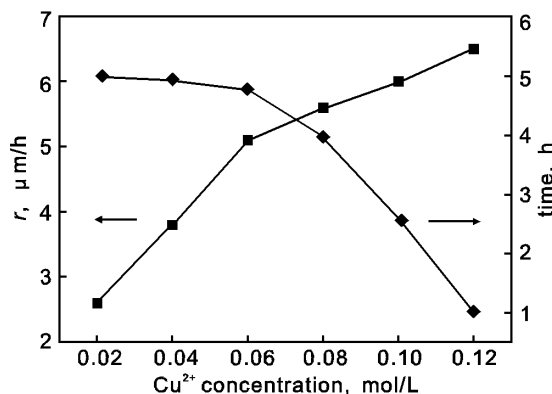


Fig. 2 Effect of copper concentration on deposition rate and bath stability

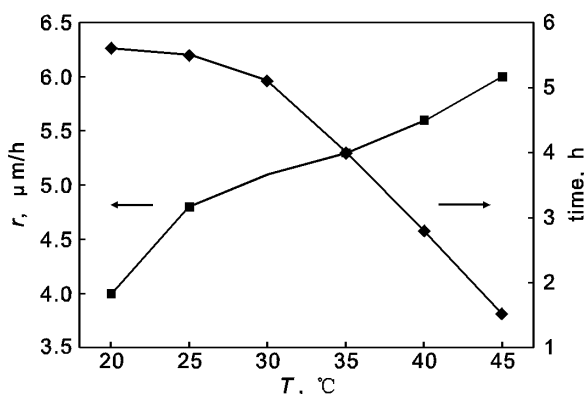


Fig. 3 Effect of temperature on deposition rate and bath stability

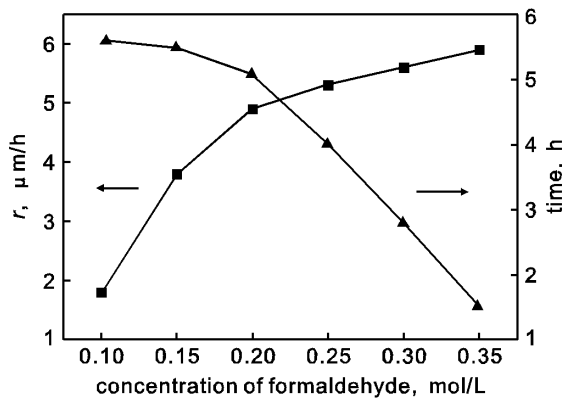


Fig. 4 Effect of formaldehyde concentration on deposition rate and bath stability

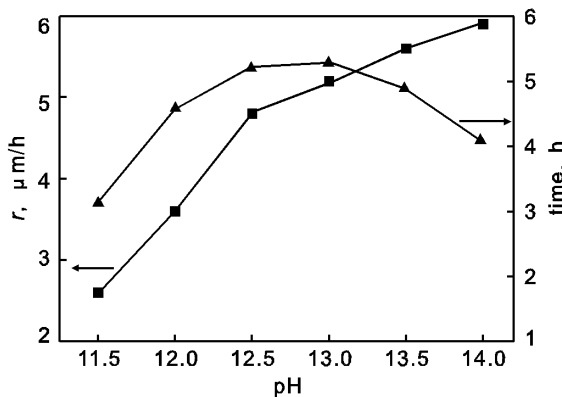


Fig. 5 Effect of pH values on deposition rate and bath stability

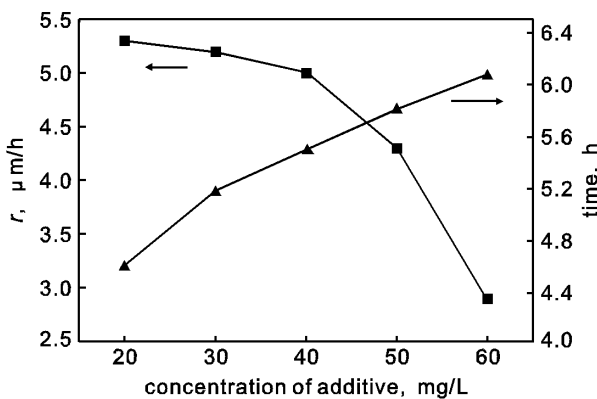


Fig. 6 Effect of additive concentration on deposition rate and bath stability

2.6 添加剂浓度的影响

为提高镀液的稳定性,改善镀铜质量,平稳或控制沉铜速率,化学镀铜液中一般都要加入单一或复合添加剂^[6~9]。本实验选用 YL 复合添加剂,其实验结果见图 6:复合添加剂对沉铜速率有所减小,但对镀铜液的稳定性有明显提高。因为复合添加剂中的成分之一可以提高沉铜反应的活化能,使 Cu^{2+} 的还原电位负移,从而降低了铜的沉积速率,改善了镀液的稳定性。而复合添加剂的另一种成分能有效抑制甲醛氧化并控制沉铜速率,改善镀铜层的色泽质量和粗糙度。所以添加剂是镀铜液中不可缺少的稳定剂和改善镀层质量的

重要试剂。

根据实验结果,复合添加剂的浓度在 20 mg/L ~ 35 mg/L 范围内为宜。浓度不能过大,否则会使沉铜速率大副降低。特别是本实验所使用的复合添加剂中的其中一种成分,已报道的研究表明,在甘油铜络合物镀液中其浓度超过 12 mg/L 时,会使镀铜速率降到 0.5 $\mu\text{m/h}$ 。因此复合添加剂的加入量一定要控制在适宜的范围,才能对整个施镀工艺起到既稳定镀液又改善镀层质量的作用。

2.7 甘油铜配合物的使用和维护

由甘油和 Cu^{2+} 组成的镀液与传统的 EDTA (或 TEA) 和 Cu^{2+} 组成的镀液相比,其镀液的稳定性是偏低的。在施镀过程中每隔 5 h ~ 6 h 过滤一次,以滤去因分解或氧化还原反应产生的 Cu_2O 等杂质,是提高镀液稳定性改善镀层质量的有效方法。另外间歇搅拌比持续搅拌对镀液的稳定性有利。研究表明持续搅拌使镀液的分解加快。而传统镀液施镀过程中可以持续空气搅拌,并且有利镀液的稳定性,所以两种镀液在施镀过程中其搅拌方法明显不同。一定要保持镀液清洁,避免其他金属离子(特别是重金属离子)和有机物带入。

3 结论

1. 甘油铜络合物溶液化学镀铜工艺条件为:0.25 mol/L ~ 0.3 mol/L 甘油,0.06 mol/L 铜离子,0.15 mol/L ~ 0.2 mol/L 甲醛,20 mg/L ~ 35mg/L 复合添加剂,温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ ~ 30 $^{\circ}\text{C}$,pH 值为 12.5 ~ 13;适宜在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下施镀,升高温度时,镀液的稳定性迅速降低,持续搅拌会降低该镀液的稳定性,只能采用间歇搅拌的方法。

2. 采用复合添加剂比单一添加剂效果好,既有利于稳定性又能控制一定镀速,更有利于镀层质量的提高。

3. 以甘油为络合剂制备的化学镀铜溶液,其原料甘油价格低,沉铜速度快,室温施镀,废液易处理,有利于环境保护。在相同的施镀工艺条件下,对活化的氧化铝陶瓷表面进行化学镀铜实验,得到了与铜表面基本相同的施镀效果。但镀液的稳定性与传统镀液相比偏低。

参考文献:

- [1] 熊海平,萧以德,伍建华. 化学镀铜进展[J]. 表面技术,2002,31(6):5.
- [2] Koyano H, Kato M, Takenouchi H. Electroless copper from copper-glycerin complex solution [J]. Electrochem Soc, 1992, 139 (11): 3112.
- [3] 欧雪梅,朱正旺,催永莉. 稳定剂对 96Al₂O₃ 陶瓷表面化学镀铜的影响[J]. 表面技术,2005,34(1):17.
- [4] 钟丽萍,赵转青,黄逢春. 化学镀铜溶液稳定性和沉铜速率的研究[J]. 材料保护. 2001,34(6):26.
- [5] 姜晓霞,沈伟. 化学镀理论与实践[M]. 北京:国防工业出版社,2000. 315.
- [6] 胡光辉,杨防祖,林倡健,等. 陶瓷上化学镀铜[J]. 电镀与涂饰,2001,20(2):1.
- [7] 胡光辉,杨防祖,吴辉煌. 添加剂对化学镀铜的影响[J]. 电镀与涂饰,2002,21(3):24.
- [8] Kohl P A, Li J. Electroless copper plating solutions and methods of use thereof [P]. 美国专利:6875474. 2005-04-05.
- [9] Takita T, Shimazaki T, Akazawa S, et al. Electroless copper plating solution [P]. 美国专利:5076840. 1991-12-31.