

文章编号: 0465-7942(2006)06-0037-04

无氰电镀铜新工艺试验研究

唐雪娇¹, 丑景^{1,2}, 韩长秀¹, 张宝贵¹

(1. 南开大学 环境科学与工程学院, 天津 300071; 2 北京大学 环境科学学院, 北京 100871)

摘要: 以环保酸性浸镀铜工艺和含有复合添加剂的碱性无氰电镀铜工艺结合的小型试验, 得到了产品合格并适合工业化生产应用的工艺配方. 通过六因素正交试验, 以镀铜速率、外观状况、抗腐蚀性作为衡量标准, 获得了比较好的试验条件, 重点研究了镀液温度、电流密度对镀铜速度的影响

关键词: 无氰; 镀铜; 正交试验

中图分类号: TQ 153.1⁺5

文献标识码: A

0 引 言

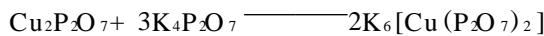
氰化物作为电镀液中金属离子的主要配位体, 是电镀工业中的重要原料, 为世界各国所普遍采用. 但氰化物又是剧毒化学品, 而每升有氰电镀液中的氰化物含量为十几克到一百多克间, 工作槽的液量为几十升到上万升间, 使得这些电镀废水中含有大量氰根而对环境造成污染^[1].

焦磷酸盐镀铜工艺在消除氰化物污染方面取得了很大的成功. 用焦磷酸盐镀铜代替氰化物镀铜, 显著地减少了氰化物的使用量. 该工艺分散能力好, 腐蚀性小, 无毒性^[2], 配合性能好的添加剂可得到结晶细致的镀层, 但对于钢铁件, 直接镀铜得不到结合力良好的镀铜层. 有文献发明了以卤素化合物为基础的替代氰化物的化学镀铜配方^[3], 克服了钢铁上无氰镀铜过程中铜和铁强烈置换作用的最大障碍, 得到了结合力良好的铜镀层, 但是镀层仅能达到 3 μm, 无法满足实际生产要求.

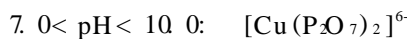
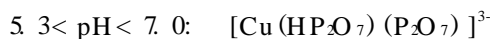
本试验就是针对上述问题, 研究了一种新型酸性浸镀铜和无氰电镀铜结合工艺, 该工艺可得到结合力良好的铜镀层, 并且通过六因素正交试验得到了最佳工艺条件, 还讨论了镀液温度、电流密度对镀铜速度的影响.

浸镀铜工艺中, 采用了一定量的盐酸和硫酸为基本介质, 加入特定添加剂, 在酸性介质中可以抑制置换作用, 降低反应速率. Cu^{2+} 与添加剂中特定阴离子生成的配位化合物稳定常数为 0.1~0.4, 可以减缓反应速度, 而与氰配位化合物相比这个稳定常数又很小, 所以在不加外电场作用的情况下, 也可自发进行镀铜.

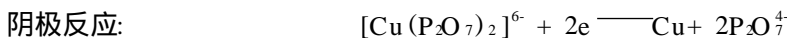
焦磷酸盐镀铜液中, 焦磷酸根作为主要配位体与铜离子形成配位化合物^[2]:



随着 pH 值的变化, 配位体有以下可能存在形式:



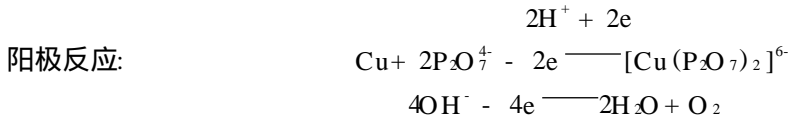
$[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ 的不稳定常数为 1.0×10^{-9} , 当镀液中有过量的焦磷酸根离子存在时, 这种配位离子最为稳定.



收稿日期: 2006-02-20

基金项目: 天津市科技发展计划(05YFSYSF030)

作者简介: 唐雪娇(1980-), 女, 辽宁大连人, 博士研究生



在焦磷酸盐镀铜液中, 焦磷酸根对铜有一定的配位能力, 但铜的电位仍高于铁: $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.42 \text{ V}$, $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0.44 \text{ V}$. 所以钢铁件在镀液中仍然存在置换反应, 置换出来的铜层是疏松的, 严重地影响了镀铜层与钢铁基体的结合力. 焦磷酸盐镀铜液虽属于碱性, 但其 pH 值远低于氰化物镀铜液, 不具备良好的进一步去除油污的能力, 这也被认为是造成结合力不好的原因之一. 所以本试验在加强基体前处理质量的基础上, 研究了一种酸性浸镀铜和含有复合添加剂的碱性电镀铜结合的工艺.

1 实验部分

1.1 实验方法

(1) 酸性浸镀铜浸液配方的设计^[4], 见表 1.

表 1 酸性浸镀铜浸液配方

Table 1 The different acid dipping prescriptions

序号	配方组分及浓度
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 12 g/L; HCl 40 mL/L; 柠檬酸 60 g/L; ZnO 10 g/L; 硫脲 0.3 g/L; 十二烷基硫酸钠 1 g/L
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 12 g/L; H_2SO_4 80 mL/L; 柠檬酸 60 g/L; ZnO 10 g/L; 硫脲 0.3 g/L; 十二烷基硫酸钠 1 g/L
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 12 g/L; H_2SO_4 80 mL/L; 柠檬酸铵 50 g/L; 丙烯基硫脲 0.5 g/L
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g/L; H_2SO_4 30 mL/L; HCl 25 mL/L; 添加剂 90 g/L

将经过预处理的试验铁片, 室温下分别浸到上述不同的浸液中, 并不停的移动, 时间 60 s, 然后取出, 观察并记录浸镀后的试验铁片的外观状况 (包括颜色、致密性、亮度等) 和结合力, 然后进行电镀铜试验, 进一步检测该浸液的性能.

(2) 焦磷酸铜的配制

针对目前市场上价格相对较高的焦磷酸铜, 为了降低实际生产的成本, 我们研究了自制焦磷酸铜的方法^[6]. 称取计算量的分析纯硫酸铜和焦磷酸钾, 分别用 60 的蒸馏水溶解. 将焦磷酸钾边搅拌边缓慢倒入硫酸铜溶液中, 迅速生成蓝色沉淀, 加入少量 HCl 以避免 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的生成, 搅拌均匀后, 沉淀呈蓝白色, 测得 pH 值为 5 左右, 上层清液无色, 然后用水洗涤几遍后静置, 最后倒出上清液, 即得蓝白色焦磷酸铜浆状沉淀.

(3) 焦磷酸盐镀铜液的配制

将自制的焦磷酸铜沉淀置于自制的小型电镀槽中, 倒入少量水, 称取需要量的分析纯焦磷酸钾, 用蒸馏水溶解后, 边搅拌边缓慢倒入焦磷酸铜水溶液中^[5], 镀槽中的蓝白色沉淀消失, 溶液变成深蓝色透明状的配合物盐. 往镀液中加入一定量的活性炭和少量 HCl 来吸附不溶物和中和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 45 条件下搅拌 1 ~ 2 h, 过滤、冷却后加入复合光亮剂. 电镀时, 电解铜做阳极, 3 mm × 5 mm × 0.5 mm 的薄钢铁片做阴极, 电镀后吹干立刻进行外观、结合力和厚度测定试验.

1.2 镀速测定方法

测量镀层厚度的仪器采用哈尔滨量具刀具厂生产的千分尺, 对于将要测量的镀件分别在电镀前和电镀后测量其厚度, 并且记录电镀铜过程的准确时间, 根据前后镀件厚度的变化即可知道厚度的变化量, 最后根据时间可以算出镀速 ($\mu\text{m}/\text{h}$) 的大小. 如下式:

$$= (d_2 - d_1) / t$$

式中 为镀速 ($\mu\text{m}/\text{h}$), d_1 、 d_2 分别为镀前和镀后的镀层厚度 (μm), t 为时间 (h).

1.3 正交试验分析^[6,7]

由实际要求条件和试验精度分析可知, 本试验存在若干影响因素, 如焦磷酸铜和焦磷酸钾含量、柠檬酸含量、添加剂、温度、电流密度等, 为了获得比较好的试验条件, 对本实验采用了六因素正交试验. 经过理

论分析, 焦磷酸铜的理论含量值在 70~90 g/L 之间为好, 因此可以在此理论值范围内合理分布数据, 本试验为了确定最佳试验条件, 采用了 5 个水平进行分析, 如表 2 所示

表 2 无氰电镀铜正交试验因素和水平表

Table 2 Factors and levels of no cyanide copper electroplating

水平	因素					
	焦磷酸铜/(g·L ⁻¹)	焦磷酸钾/(g·L ⁻¹)	柠檬酸铵/(g·L ⁻¹)	添加剂/(mg·L ⁻¹)	温度/	电流密度/(A·dm ⁻²)
1	70	300	15	15	30	1.5
2	75	320	20	20	35	2.0
3	80	340	25	25	40	2.5
4	85	360	30	30	45	3.0
5	90	380	35	35	50	3.5

正交试验按照上述试验因素和水平表设计试验方案, 以镀铜速率、外观状况、结合力作为衡量标准, 进行了 25 次试验

2 结果讨论

2.1 酸性浸镀铜浸液配方的试验结果

为了得到最佳的浸液配方, 将几种不同的浸液配方进行试验, 观察结果如表 3 所示

表 3 浸液配方的试验结果

Table 3 The experiment results of the different dipping prescriptions

配方序号	浸液外观	试验后铁片外观和结合力状况
	蓝色镀液中有白色絮状物悬浮物	浸铜层疏松, 瞬间变黑, 电镀后镀层极易剥落
	蓝色浑浊液	浸铜层红色发暗, 电镀后镀层有大量剥落现象
	澄清的蓝色透明液	浸铜层红色发暗, 电镀后镀层有少量剥落现象
	淡蓝色透明液	浸铜层具铜红色, 细致光亮, 电镀后铜层无剥落现象

由表 3 试验结果和记录比较, 得出预浸铜浸液理想配方为 , 并经过进一步电镀铜试验证明了该配方能满足后续碱性电镀铜工艺预镀的需要

2.2 正交试验结果

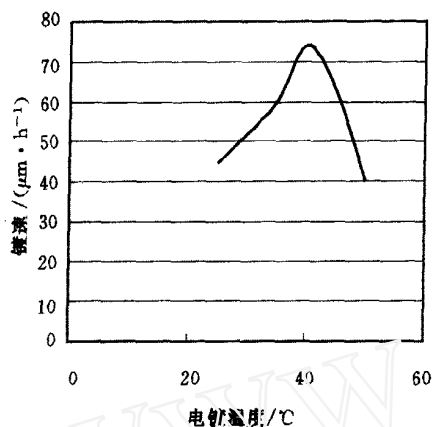
通过正交试验, 经过 25 次试验并将相应的结果记录分析得到该试验的电镀铜的最佳工艺配方为: 镀液中焦磷酸铜的加入量为 85 g·L⁻¹, 焦磷酸钾为 320 g·L⁻¹, 柠檬酸铵 20 g·L⁻¹; 复合添加剂最佳加入量控制在 40 mg·L⁻¹ 左右; 试验温度选择 40 和电流密度为 3.5 A·dm⁻², 可得到结晶细致、分散能力好和光亮度好的铜镀层

2.3 温度对电镀铜镀速的影响

如图 1 所示, 最佳的电镀温度是 40 。在温度不是很高的条件下, 随着温度的增加, 镀速呈上升的趋势: 升高温度, 阳极的溶解速率增加, 镀液体系内铜离子的浓度增大, 可以增大电流密度, 阴极反应更加容易, 相同时间有较多的铜析出, 使得镀层的厚度增加速度快, 并且镀层的光亮性和平整性提高, 韧性增强; 当温度过高时(超过 40), 随着温度的增加, 镀速呈下降的趋势。这是因为温度过高, 镀液体系中的氨和添加剂会蒸发, 从而阴极极化作用变小, 镀层的结合能力下降, 镀层发暗, 得不到光亮镀层, 甚至会产生一定的脱落现象, 并且镀层厚度会下降, 相应镀速降低

2.4 电流密度对电镀铜镀速的影响

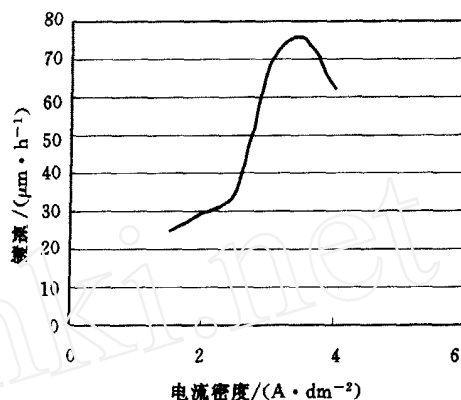
随着电流密度的增加, 镀层厚度先增加, 随后有下降趋势, 镀速也是先增大后降低, 如图 2 所示。在一定的范围内, 电流越大, 阴极电势越高, 铜的析出量越大, 镀层越厚。当电流密度过高(超过 3.5 A/dm²)时, 阴极电位过高, 副反应: 2H⁺ + 2e⁻ → H₂ 加大, 阴极析氢加强, 镀层厚度降低, 镀速降低。电流密度过大, 也会使阳极发生钝化, 影响电镀速度。而且, 随着电流密度的增大, 镀液体系温度上升, 也会造成一定量的氨的蒸发, 影响镀层质量



焦磷酸铜 $85 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 焦磷酸钾 $320 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
柠檬酸铵 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 添加剂 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,
电流密度 $3.5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$

图1 温度对镀铜速度的影响

Fig 1 Effect of temperature on the rate of copper plating



焦磷酸铜 $85 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 焦磷酸钾 $320 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
柠檬酸铵 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 添加剂 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,
温度 40

图2 电流大小对镀铜速度的影响

Fig 2 Effect of electric current on the rate of copper plating

3 小 结

通过正交试验,对影响铜镀层性能的多个因素进行了优化设计,其最佳配方和工艺条件为:镀液中焦磷酸铜的加入量为 $85 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,焦磷酸钾为 $320 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,柠檬酸铵 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;复合添加剂最佳加入量控制在 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右;试验温度选择 40°C ,电流密度为 $3.5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 。

本试验的酸性浸镀铜浸液配方进行预镀铜前处理的碱性电镀铜组合工艺,相对于传统工艺,既具有焦磷酸盐镀铜工艺分散能力好、腐蚀性小、无毒性的特点,又解决了钢铁基体上镀铜难的问题,可得到结晶细致、结合力良好的镀层,而且有利于三废的治理,可广泛应用于工业生产。

参 考 文 献

- 1 刘仁志 无氰电镀工艺技术现状[J]. 表面工程资讯, 2004, 3(4): 1- 3
- 2 章葆澄 电镀工艺学[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1993
- 3 武莉莉, 成金涛, 赵美敬 卤素化合物用于钢铁上无氰化学镀铜的研究[J]. 天津化工, 2003, 2(17): 45- 46
- 4 袁国伟 一种环保型无氰电镀工艺: 中国, 02134726 3[P]. 2003- 04- 30
- 5 张允诚, 胡如南, 向荣 电镀手册(上册)[M]. 北京: 国防工业出版社, 1997
- 6 栾军 试验设计的技术与方法[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1987
- 7 穆敦发, 陈文录 正交试验设计及其在电镀参数优化中的应用[J]. 印制电路信息, 2002: 34- 37

Study on the New Process of No Cyanide Copper Plating

Tang Xuejiao¹, Chou Jingyao², Han Changxiu¹, Zhang Baogui¹

(1. College of Environmental Science & Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2. College of Environmental Science, Beijing University, Beijing 100871, China)

Abstract A kind of environment-friendly copper plating process with a dipping prescription and the study on the effect factor on the basis of experiment is discussed, which is suitable for the applying in industrial production. A suitable experimental condition has been obtained by the orthogonality experiments, with which the effect of the temperature and electric current on the rate of zinc plating has been discussed

Key words no cyanide; electroless copper plating; orthogonality experiments