



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102471911 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 23

(21) 申请号 201080036696. 3

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

(22) 申请日 2010. 08. 12

利商标事务所 11038

(30) 优先权数据

代理人 李跃龙

102009041250. 6 2009. 09. 11 DE

(51) Int. Cl.

C25D 3/38 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C25D 5/10 (2006. 01)

2012. 02. 20

C25D 5/50 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

C25D 7/00 (2006. 01)

PCT/EP2010/004942 2010. 08. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02011/029507 EN 2011. 03. 17

(71) 申请人 尤米科尔电镀技术有限公司

地址 德国格蒙德

(72) 发明人 F · 加斯纳 F · 施特劳宾格

K · 赖斯米勒 G · 维尔特

S · 诺伊豪斯

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

具有降低的起泡形成倾向的锌压铸件的电解
镀铜方法

(57) 摘要

在用铜层镀覆锌压铸件中，电解液渗透到锌压铸件的孔隙中。当温度随后提高时，这导致孔隙中的电解液蒸发，并导致铜层的起泡或剥落。提出了以两个步骤进行镀覆。在第一步骤中，仅仅施加小于 1 微米的薄的铜层，随后在导致电解液蒸发的温度下处理镀覆的部件。该薄铜层对蒸气仍足够多孔以使其能够逸出。仅留下电解液的固体成分。该铜层随后增厚至大约 20 至 30 微米的最终厚度。在该镀覆步骤中，电解液不再渗透到锌压铸件的孔隙中。以此方法涂覆的部件在 150°C 的温度下储存后未出现铜层的起泡或剥落。

1. 用于锌压铸件的镀铜方法, 该方法具有降低的起泡形成倾向, 其特征在于以下步骤:
 - a) 由含焦磷酸盐的铜电解液沉积厚度小于 1 微米的第一铜层,
 - b) 冲洗并在提高的温度下干燥该部件, 和
 - c) 在含焦磷酸盐的铜电解液中将第一铜层增厚到 10 至 20 微米。
2. 权利要求 1 的方法, 其特征在于, 在步骤 a) 中, 将第一铜层沉积到 0.1 至 0.5 微米的厚度。
3. 权利要求 1 的方法, 其特征在于, 在步骤 b) 中, 该部件在 100 至 180°C 下储存 10 至 60 分钟的时间。

具有降低的起泡形成倾向的锌压铸件的电解镀铜方法

[0001] 本发明涉及具有降低的起泡形成 (blister formation) 倾向的锌压铸件的电解镀铜方法。

[0002] 在锌制品或锌压铸件上沉积铜对本领域那些技术人员而言是充分已知的 (参考文献 4)。

[0003] 按照现有技术 (参考文献 1、2、3)，在锌压铸件的镀铜中的第一步骤是由碱性氯化物电解液沉积铜。随后，通常沉积来自酸性电解液的光亮铜层或镍或青铜层。

[0004] 电镀锌压铸件中特殊的困难是在注射模塑时形成的基底材料的组织。浇铸是粗结晶的并渗透到内部的孔隙中。仅仅薄的外层是致密的和无孔隙的。通过熔体在浇铸模壁上的快速冷却在注射模塑过程中形成该外层。仅此外部浇铸皮层可以按照现有技术电镀。但是，该铸皮非常敏感，有时会在预处理过程中被除油和酸洗所侵蚀和破坏，使得基底材料的孔隙有时暴露出来。电镀浴本身也会破坏该铸皮。

[0005] 牢固粘合的涂层已不能再施加到被破坏的表面上。此外，由于预处理浴或电解液穿过被破坏的铸皮渗透到基底材料的孔隙中，因此常常发生起泡。在随后的热处理过程中，已渗入的液体蒸发并向外推动施加的涂层以形成浮泡或凸起区域。在不利的情况下，铜层剥落。

[0006] 现有技术中描述的方法的其它缺点在于使用高毒性的电解液。出于劳动卫生和环境的原因，替代性电解液组合物因此似乎是可取的。

[0007] 本发明的目的在于提供一种锌压铸件电解镀铜的方法，由此可以大大避免现有技术的上述缺点。

[0008] 通过包括下列工艺步骤的方法实现该目的：

[0009] a) 由含焦磷酸盐的铜电解液沉积厚度小于 1 微米的第一铜层，

[0010] b) 冲洗并在提高的温度下干燥该部件，和

[0011] c) 在含焦磷酸盐的铜电解液中将第一铜层增厚到 10 至 20 微米。

[0012] 按照本发明，首先在锌压铸件的铸皮上由含焦磷酸盐的铜电解液沉积厚度小于 1 微米的薄的铜层。在该第一镀覆步骤中或甚至在通过除油和酸洗的预处理过程中，该铸皮通常被破坏。结果，电解液可以在预处理过程中或在镀覆过程中渗透到锌压铸件的现在已开放的多孔显微组织中。因此对该方法而言非常重要的是，在第一镀覆步骤中施加的铜层仍具有对电解液的载液而言足够的孔隙率，该电解液的载液在随后的热处理过程中蒸发以能够逸出。该层因此应当不厚于 1 微米，并且厚度优选为 0.1 至 0.5 微米，特别为 0.2 至 0.3 微米。

[0013] 在第一镀覆步骤后，将该部件冲洗并通过在 100 至 180°C、优选 120 至 160°C 且特别优选约 140°C 的温度下储存将其干燥足够的时间，例如 10 至 60 分钟。在该热处理中，已经渗透到多孔锌中的电解液的载液蒸发。因其低厚度，作为第一镀覆步骤的结果而存在的铜层仍然是多孔的，且对于形成中的蒸气而言并非不可渗透，使得加热时形成的蒸气可以逸出。仅电解液的固体成分 (盐) 残留在孔隙中，这些不会进一步进行干扰。残余电解液盐的存在可以通过例如 SEM 和 / 或 EDX 研究来证实。

[0014] 冲洗优选用水来进行，并且对本领域的那些技术人员是充分已知的。

[0015] 在镀覆和干燥的锌压铸件已经冷却后，如果合适的话则在相同的含焦磷酸盐电镀液中继续进行镀覆，直到已经沉积了约 5 至 50 微米、优选 10 至 30 微米、特别优选 10 至 20 微米的铜。在第二镀覆步骤开始时已经存在的薄铜层明显防止了液体电解液渗透到多孔锌基底材料中。已经以此方式镀覆的部件承受在 150°C 下的储存约 30 分钟而无起泡形成或甚至剥落。

[0016] 第一子步骤 a) 中的铜层可以通过电化学方法沉积。电解沉积（参考文献 4）在这里是可能的。第二铜涂层可以还原性地沉积，或优选通过电解法沉积。在电解法中，主要可以提及三种不同的镀覆法：

[0017] 1. 用于大批材料和大量生产的部件的轮镀 (drum plating)：

[0018] 在该镀覆法中，使用相对低的工作电流密度（数量级：0.05–0.5A/dm²）

[0019] 2. 用于个别部件的挂镀：

[0020] 在该镀覆法中，使用中等工作电流密度（数量级：0.2–5A/dm²）

[0021] 3. 在连续设备中用于带材或线材的高速镀覆：

[0022] 在该镀覆部分，使用非常高的工作电流密度（数量级：5–100A/dm²）

[0023] 前两种镀覆法（轮镀和挂镀）对镀铜而言往往是重要的，取决于不同的电解液类型，轮镀（低电流密度）或挂镀（中等电流密度）是可能的。

[0024] 如上所述，在工艺步骤 a) 和 c) 中将铜层施加到锌压铸件上有利地通过电解法进行。这里，重要的是待沉积的金属在该过程中恒定地保持在溶液中，无论是在连续法或非连续法中进行电镀。为了确保这一点，本发明的电解液含有焦磷酸盐作为络合剂。

[0025] 存在于电解液中的焦磷酸盐离子的量可以由本领域技术人员以针对性方式设置。其受限于以下事实：电解液中的浓度应高于最小量以便能以足够的程度实现上述效果。另一方面，待使用的焦磷酸盐的量受经济因素支配。在这种情况下，可以提及 EP1146148 及其中给出的相关信息。在该电解液中待使用的焦磷酸盐的量优选为 50–400 克 / 升。特别优选使用 100–350 克 / 升电解液的量，非常特别优选约 200 克 / 升电解液。如果焦磷酸盐没有以待沉积金属的盐成分的形式引入，其可以以碱金属二磷酸盐或碱土金属二磷酸盐或以 H₂P₂O₇ 与碱金属或碱土金属碳酸盐 / 碳酸氢盐组合的形式使用。为此优选使用 K₂P₂O₇。

[0026] 在所用电解液中，待沉积的铜以其离子形式存在于溶液中。它们优选以水溶性盐形式引入，所述水溶性盐优选地选自焦磷酸盐、碳酸盐、碱式碳酸盐 (hydroxycarbonate)、碳酸氢盐、亚硫酸盐、硫酸盐、磷酸盐、亚硝酸盐、硝酸盐、卤化物、氢氧化物、氧化物 – 氢氧化物、氧化物及其组合。非常特别优选的是其中以具有离子的盐形式使用铜的实施方案，所述盐选自焦磷酸盐、碳酸盐、碱式碳酸盐、氧化物 – 氢氧化物、氢氧化物和碳酸氢盐。以何等量将何种盐引入电解液中对所得层的颜色是决定性的，并可以根据消费者要求来设置。铜的离子浓度可以设定为 5 至 100 克 / 升电解液、优选 10 至 50 克 / 升电解液。所得离子浓度特别优选为 15 至 30 克 / 升电解液。特别优选使用每升电解液约 15–20 克的铜，且铜以焦磷酸盐、碳酸盐或碱式碳酸盐形式引入到电解液中。

[0027] 电解液的 pH 为电镀所要求的 6 至 13。优选为 6–12，特别优选 6–10。最优选使用约 7.9–8.1 的 pH。

[0028] 除了待沉积的金属和用作络合剂的焦磷酸盐之外，该电解液可含有充当增亮剂、

润湿剂或稳定剂的其它有机添加剂。本发明的电解液还无需使用阳离子型表面活性剂。仅当待沉积层的外观必须满足特定要求时,才优选加入进一步的增亮剂和润湿剂。优选加入选自单羧酸和二羧酸、链烷磺酸、甜菜碱和芳族硝基化合物的一种或多种化合物。这些化合物充当电解液的浴稳定剂。特别优选使用羧酸、链烷磺酸,特别是甲磺酸、或硝基苯基三唑或其混合物。EP1001054 中提及了合适的链烷磺酸。可能的羧酸是例如柠檬酸、草酸、葡萄糖酸等等 (Jordan, Manfred, Die galvanische Abscheidung von Zinn und Zinnlegierungen, Saulgau 1993, 第 156 页)。待使用的甜菜碱优选是来自 WO2004/005528 或来自 Jordan, Manfred (Die galvanische Abscheidung von Zinn und Zinnlegierungen, Saulgau 1993, 第 156 页) 的那些。特别优选的是 EP636713 中公开的那些。在这方面,非常特别优选使用 1-(3-磺丙基)吡啶鎓甜菜碱或 1-(3-磺丙基)-2-乙烯基吡啶鎓甜菜碱。

[0029] 本发明的电解液的特征在于其不含分类为有毒 (T) 或很毒 (T⁺) 的危险物质。其不含氰化物、不含硫脲衍生物和不含硫醇衍生物。

[0030] 可以在基于本领域技术人员的普通知识而选择的温度下进行铜层的沉积。优选为 20 至 60°C, 在电解过程中电解浴保持在该温度范围内。更优选为 30–50°C。最优选在约 40°C 的温度下进行沉积。

[0031] 可以在本领域那些技术人员公知的电化学电池中进行步骤 a) 和 c) 中的铜沉积 (参考文献 1)。当使用无毒电解液时,可以使用各种阳极。可以使用可溶性或不溶性阳极或者可溶性与不溶性阳极的组合。

[0032] 作为可溶性阳极,优选使用由选自电解铜、含磷的铜和铜合金的材料组成的阳极。作为不溶性阳极,优选使用由选自镀铂的钛、石墨、铱–过渡金属混合氧化物和特殊碳材料 (“类金刚石碳”或 DLC) 的材料组成的阳极或这些阳极的组合。特别优选使用由铱–钌混合氧化物,铱–钌–钛混合氧化物或铱–钽混合氧化物组成的混合氧化物阳极。其它不溶性阳极可见于 Cobley, A. J. 等人, (The use of insoluble Anodes in Acid Sulphate Copper Electrodeposition Solutions, Trans IMF, 2001, 79(3), 第 113 和 114 页)。

[0033] 如果使用不溶性阳极,当待提供铜层的基材 (其代表阴极) 与不溶性阳极以形成阴极空间和阳极空间的方式通过离子交换膜分隔时,获得该方法的特别优选的实施方案。在此情况下,仅阴极空间被无毒电解液填充。仅含有电解液盐,例如焦磷酸钾、碳酸钾、氢氧化钾、碳酸氢钾或其混合物的水溶液优选存在于阳极空间中。作为离子交换膜,可以使用阳离子型或阴离子型交换膜。优选使用厚度为 50 至 200 微米的 Nafion 膜。

[0034] 因而,本发明的方法以及特别是两个镀覆步骤之间的热处理使得所用电解液的载液能够被去除到使得其不会在随后的部件加热过程中导致起泡形成或剥落的程度。相反,如果在没有本发明的步骤 b) 的热处理的情况下由例如含焦磷酸盐的电解液将铜层施加于锌,则渗透到多孔基底材料中的液体将不再能够在随后的加热涂覆部件的过程中逸出,并由于产生的蒸汽压而在涂层中导致起泡形成或剥落。这是现有技术所预料不到的。

[0035] 参考文献

[0036] (1) Praktische Galvanotechnik

[0037] Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 第 6 版, 2005。

[0038] (2) Technologie der Galvanotechnik

[0039] Gaida, Aβmann

- [0040] Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 2nd edition, 2008.
- [0041] (3) Galvanotechnik
- [0042] Nasser Kanani
- [0043] Carl Hanser Verlag, Munich, 2nd edition, 2009.
- [0044] (4) Kupferschichten
- [0045] Nasser Kanani
- [0046] Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 1st edition, 2000.

实施例

- [0047] 使用具有下列组成的电解溶液进行用铜镀覆锌压铸件：
 - [0048] 300 克 / 升的焦磷酸钾
 - [0049] 30 克 / 升的焦磷酸铜
 - [0050] 用水补足至 1 升
 - [0051] 用甲磺酸将 pH 调节至 8。
- [0052] 在 40°C 和 0.5A/dm² 的电流密度下在筒中镀覆锌压铸件 3 分钟。随后将该部件冲洗，在 150°C 下储存 30 分钟，冷却后，在相同的电解液浴中进一步镀覆 2 小时。
- [0053] 在干燥炉中在 150°C 的温度下检查起泡形成 30 分钟，没有部件在涂层中表现出起泡。