



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102995077 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 31

(21) 申请号 201210590612. 1

US 5051154 A, 1991. 09. 24,

(22) 申请日 2012. 12. 28

SU 1020459 A1, 1983. 05. 30,

RU 2194097 C1, 2002. 12. 10,

(73) 专利权人 武汉吉和昌化工科技有限公司

地址 430015 湖北省武汉市江汉经济开发区
汉兴都市工业园

专利权人 湖北吉和昌化工科技有限公司

张允诚 等. 电镀手册. 《电镀手册》. 国防工业出版社, 2011, (第4版),

汪龙盛 等. 钢铁基体无氰镀铜结合力的研究进展. 《电镀与精饰》. 2007, 第29卷(第5期),

(72) 发明人 胡哲 左正忠 杨娟 宋文超
付远波

审查员 李茂营

(74) 专利代理机构 北京联瑞联丰知识产权代理
事务所(普通合伙) 11411

代理人 郑自群

(51) Int. Cl.

C25D 3/38(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102080241 A, 2011. 06. 01,

CN 101665962 A, 2010. 03. 10,

US 3051634 A, 1962. 08. 28,

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

一种无氰碱性光亮镀铜溶液、其制备方法及其电镀工艺

(57) 摘要

本发明提出了一种无氰碱性光亮镀铜溶液、其制备方法及其电镀工艺,属于电镀领域。其中无氰碱性光亮镀铜溶液,包括铜盐、主碱、铜盐配位剂及光亮剂,所述铜盐配位剂包括主配位剂及辅助配位剂,所述光亮剂为烟酸、吡啶醋酸、聚二氨基脲与乙氧基-2-呋醇醚中的一种或一种以上。其相应的制备方法采用逐步混合溶解法,电镀工艺包括前处理、电镀及后处理,其中电镀采用上述的无氰碱性光亮镀铜溶液作为镀液。本发明镀液稳定、不易浑浊、抗杂质能力强,镀上的铜层与基体结合力好、而且镀液的性能和镀层的性能均能达到采用氰化物镀铜所获得的效果。

1. 一种无氰碱性光亮镀铜溶液,包括铜盐,主碱,铜盐配位剂及光亮剂,其特征在于:所述铜盐配位剂包括主配位剂及辅助配位剂,所述主配位剂为柠檬酸,所述辅助配位剂为丁二酰亚胺;所述光亮剂含有烟酸、吡啶醋酸、聚二氨基脲与乙氧基-2-炔醇醚。

2. 如权利要求1所述的一种无氰碱性光亮镀铜溶液,其特征在于:所述光亮剂通过如下的一种方法制备:

步骤1:在以容积为1000毫升的容器中,置入25克聚二氨基脲、15克吡啶醋酸、125克乙氧基-2-炔醇醚,加入500~600毫升蒸馏水或去离子水,搅拌、溶解;

步骤2:在另一容积为250毫升的容器中,置入100~150毫升蒸馏水、5~10克KOH;待氢氧化钾溶解完后,趁热加入2.5克烟酸;搅拌至烟酸完全溶解后,加入到上述步骤1的溶液中;然后补入蒸馏水至1000毫升,搅拌均匀。

3. 如权利要求2所述的一种无氰碱性光亮镀铜溶液,其特征在于:所述溶液还包括硼酸。

4. 如权利要求3所述的一种无氰碱性光亮镀铜溶液,其特征在于:所述溶液还包括酒石酸钾钠。

5. 如权利要求4所述的一种无氰碱性光亮镀铜溶液,其特征在于:所述溶液还包括葫芦脲。

6. 如权利要求5所述的一种无氰碱性光亮镀铜溶液,其特征在于:所述溶液包括如下组分与含量:

组分	含量
五水硫酸铜	25~30g/L
柠檬酸	75~90g/L
丁二酰亚胺	5~10g/L
四水酒石酸钾钠	2~5 g/L
硼酸	25~30g/L
氢氧化钾	90~120g/L
葫芦脲	0.01~0.05mg/L
光亮剂	8~20ml/L;

所述溶液的pH值为9.0-11。

7. 权利要求6所述的一种无氰碱性光亮镀铜溶液的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤a. 在一个1000毫升的容器中,加入300-600毫升的蒸馏水或去离子水,加热到50°C~60°C;加入硼酸,待硼酸溶解完后,再分别依次加入溶解柠檬酸、丁二酰亚胺、四水酒石酸钾钠;溶解完后再加入五水硫酸铜,搅拌溶解;

步骤b. 在另一容器中,加入约200-300毫升蒸馏水,不需加热即加入氢氧化钾,搅拌溶

解、冷却后加入到上述步骤 a 中所得到的溶液中；

步骤 c. 然后在步骤中得到的溶液中,依次加入葫芦脲、光亮剂,补水至 1000 毫升,搅拌均匀；

步骤 d. 检测主盐与主碱含量值、用稀硫酸或稀氢氧化钾溶液调整 pH 值在正常范围内后即可使用。

8. 一种无氰碱性光亮镀铜工艺,包括前处理、电镀及后处理,所述前处理包括除油除锈与水洗,后处理包括烘干,其特征在于:所述电镀采用权利要求 1-6 任一项所述的一种无氰碱性光亮镀铜溶液作为镀液。

一种无氰碱性光亮镀铜溶液、其制备方法及其电镀工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及电镀领域,尤其涉及一种无氰碱性光亮镀铜溶液、其制备方法及其电镀工艺。

背景技术

[0002] 电镀铜层具有良好的延展性、导电性、导热性,易于抛光,而且与铁及其它金属亲和力强、结合力好,因此铜镀层可作为预镀层或多层电镀的底层,节约大量的镍及其它贵金属而被广泛地用于机械、电子、航空航天、兵器、汽车、船舶等工业领域。由于当前的无氰电镀铜技术工艺还不成熟,存在着与铁基体及其它金属镀层结合力差,电流密度范围窄、电流效率不高、镀层不光亮等问题。故目前仍存在大量的采用剧毒的氰化物电镀铜工艺,造成了对环境、水源、土壤的严重污染;且对人体健康极为有害。为此,国家早已颁布了法规,下令除特殊尖端国防技术以外,全面禁止使用氰化物电镀而改为无氰电镀工艺。

[0003] 目前,已研究开发的无氰碱性镀铜工艺主要有:焦磷酸(盐)体系、柠檬酸(盐)体系、酒石酸(盐)体系、柠檬酸(盐)—酒石酸(盐)体系、多聚磷酸盐(HEDP)体系、乙二胺体系等。这些碱性的镀铜工艺都存在有镀液不稳定、易浑浊、抗杂质能力弱、在钢铁基体上铜易被置换析出致使镀铜层与基体间结合力差等问题。最明显的是镀液的性能和镀层的性能还不能达到采用氰化物镀铜所获得的效果。

发明内容

[0004] 为解决上述技术问题,本发明的目的在于提供一种无氰碱性光亮镀铜溶液、其制备方法及其电镀工艺,其镀液稳定、不易浑浊、抗杂质能力强,镀上的铜层与基体结合力好、而且镀液的性能和镀层的性能均能达到采用氰化物镀铜所获得的效果。

[0005] 本发明的无氰碱性光亮镀铜溶液,包括铜盐,主碱,铜盐配位剂及光亮剂,所述铜盐配位剂包括主配位剂及辅助配位剂,所述光亮剂含有烟酸、吡啶醋酸、聚二氨基脲与乙氧基-2-呋醇醚中的一种或一种以上。

[0006] 优选地,

[0007] 所述主配位剂为柠檬酸,所述辅助配位剂为丁二酰亚胺。

[0008] 所述光亮剂含有烟酸、吡啶醋酸、聚二氨基脲与乙氧基-2-呋醇醚。

[0009] 所述光亮剂通过如下的一种方法制备:

[0010] 步骤1:在以容积为1000毫升的容器中,置入25克聚二氨基脲、15克吡啶醋酸、125克乙氧基-2-呋醇醚,加入500~600毫升蒸馏水或去离子水,搅拌、溶解;

[0011] 步骤2:在另一容积为250毫升的容器中,置入100~150毫升蒸馏水、5~10克KOH;待氢氧化钾溶解完后,趁热加入2.5克烟酸;搅拌至烟酸完全溶解后,加入到上述步骤1的溶液中;然后补入蒸馏水至1000毫升,搅拌均匀。

[0012] 进一步优选地,所述溶液还包括硼酸。所述硼酸作为一种补强剂存在,加入硼酸后,镀铜层的光亮范围可拓宽,光亮度可提高。

[0013] 进一步地,所述溶液还包括酒石酸钾钠。所述酒石酸钾钠作为一种镀液的稳定剂存在,可以维持溶液中铜离子与配位剂之间的平衡。

[0014] 进一步地,所述溶液还包括葫芦脲。所述葫芦脲作为一种镀液的防置换剂存在,可以防止置换铜的现象发生,使铜镀层与钢铁工件产生良好的结合力。

[0015] 进一步优选地,所述溶液包括如下组分与含量:

[0016]

组分	含量
五水硫酸铜	25 ~ 30g/L
柠檬酸	75 ~ 90g/L
丁二酰亚胺	5 ~ 10g/L
四水酒石酸钾钠	2 ~ 5 g/L
硼酸	25 ~ 30g/L
[0017]	
氢氧化钾	90 ~ 120g/L
葫芦脲	0.01 ~ 0.05mg/L
光亮剂	8 ~ 20ml/L;

[0018] 所述溶液的 pH 值为 9.0-11。

[0019] 相应的,本发明的一种无氰碱性光亮镀铜溶液的制备方法,包括如下步骤:

[0020] 步骤 a. 在一个 1000 毫升的容器中,加入 300-600 毫升的蒸馏水或去离子水,加热到 50℃ ~ 60℃;加入硼酸,待硼酸溶解完后,再分别依次加入溶解柠檬酸、丁二酰亚胺、四水酒石酸钾钠;溶解完后再加入五水硫酸铜,搅拌溶解;

[0021] 步骤 b. 在另一容器中,加入约 200-300 毫升蒸馏水,不需加热即加入氢氧化钾,搅拌溶解、冷却后加入到上述步骤 a 中所得到的溶液中;

[0022] 步骤 c. 然后在步骤中得到的溶液中,依次加入葫芦脲、光亮剂,补水至 1000 毫升,搅拌均匀;

[0023] 步骤 d. 检测主盐与主碱含量值、用稀硫酸或稀氢氧化钾溶液调整 pH 值在正常范围内后即可使用。

[0024] 本发明的一种无氰碱性光亮镀铜工艺,包括前处理、电镀及后处理,所述前处理包括除油除锈与水洗,后处理包括烘干,所述电镀采用上述涉及的一种无氰碱性光亮镀铜溶液作为镀液。

[0025] 优选地,

[0026] 电镀阴极电流密度为 0.2 ~ 3.5A/dm²。

[0027] 电镀阳极为纯铜。

[0028] 本发明的优点:

[0029] 1、镀液稳定、不易浑浊、抗杂质能力强;

- [0030] 2、镀上的铜层与基体结合力好；
- [0031] 3、镀液的性能和镀层的性能均能达到采用氰化物镀铜所获得的效果；
- [0032] 4、在 $T=45^{\circ}\text{C} \sim 55^{\circ}\text{C}$, $0.2 \sim 3.5\text{A}/\text{dm}^2$ 范围内, 均可得到结晶细致、光亮、柔和的铜镀层, 基本无须抛光, 即可在其上再套镍、铬或镍铬层；
- [0033] 5、阴极电流效率可达到 $70 \sim 85\%$ ；
- [0034] 6、使用 $\Phi 10 \times 100\text{mm}$ 管内插片且与阳极平行电镀法测试, 深镀能力可达 100% 。

具体实施方式

[0035] 下面将对本发明的优选的无氰碱性光亮镀铜溶液、制备方法、工艺进行详细的介绍, 但不是对本发明的限定, 对于本领域的技术人员根据上述发明内容所作的一些非本质的改进与调整, 也视为落在本发明的保护范围内。

[0036] 先对本发明的无氰碱性光亮镀铜溶液的组分进行详细的阐述与选择。

[0037] 1、本发明的碱性光亮镀铜溶液中, 以二价铜盐(硫酸铜)、氢氧化钾为主要成分。但硫酸铜是不能直接加到氢氧化钾液中, 会迅速产生沉淀, 故需先将铜盐与配位剂进行配位后再加入到碱性液中。能与铜进行配位的配位剂有很多, 如柠檬酸及其盐、酒石酸及其盐、乙二胺四乙酸及其盐、多聚磷酸盐等。虽然它们与铜的配位能力均有一定的能力, 但存在的问题是加入到碱性液中后因其配位能力并不理想而极易被钢铁工件化学置换出铜, 进而引起铜镀层与基体结合力差、易脱皮等问题, 失去了镀铜层对工件的保护意义。故本发明除选择了柠檬酸(同等配位能力下, 价格比其盐低)作为主配位剂, 又选择了丁二酰亚胺为辅助配位剂。丁二酰亚胺(俗称琥珀酰亚胺), 在我国上世纪七十年代的电镀研究中, 曾用于无氰镀银工艺的配位剂; 但至今并未见到用于无氰碱性光亮镀铜的研究及生产的报道及专利公布。本发明的采用“柠檬酸—丁二酰亚胺”作为主—辅配位剂。这样的配伍, 使得铜盐在氢氧化钾液中更稳定, 配好的镀铜液在长期的生产过程中稳定、不产生浑浊和沉淀, 而且对 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Cr^{3+} 等金属杂质的污染也有良好地容忍性。

[0038] 2、本发明中, 主碱采用氢氧化钾, 经本发明的实验研究表明: 用氢氧化钾比用氢氧化钠效果更好, 表现在镀层应力小, 结晶较之更细致, 镀液的分散性也更优越。这样的差异可能是因为钠、钾的原子外围电子构型不同($\text{Na}: 3s^1$, $\text{K}: 4s^1$)。故在本发明的体系中尽可能不用或少用 Na^+ 。

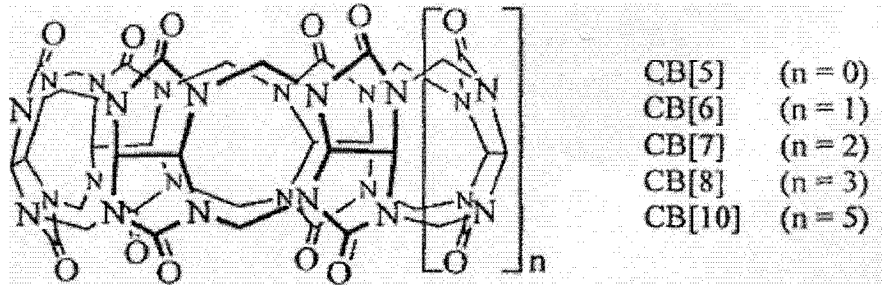
[0039] 3、众所周知, 在镀镍溶液中, 使用 H_3BO_3 这一物质, 其作用是因在电极 / 溶液界面, 溶液的 pH 值极易升高, 加入 H_3BO_3 后可以起缓冲作用, 稳定镀镍液的 pH 值在 $3.8\text{--}4.5$ 之间。而在本发明的无氰碱性光亮镀铜液中, 用了较高浓度的氢氧化钾, 溶液的本体 pH 值达到 9 以上, 属于碱性了, 无须用 H_3BO_3 作缓冲剂。但研究的结果却明显地证实, 加入 H_3BO_3 后, 镀铜层的光亮范围可拓宽、光亮度可提高。 H_3BO_3 可以作为镀液的补强剂。例如, 镀液中未含有 H_3BO_3 时, 一般光亮电流密度范围仅为 $0.5 \sim 3.0\text{A}/\text{dm}^2$ 之间; 而加入了 $25 \sim 30\text{g}/\text{L}$ H_3BO_3 后, 一般光亮电流密度范围可变为 $0.1 \sim 3.5\text{A}/\text{dm}^2$ 之间(最佳为 $0.2 \sim 3.5\text{A}/\text{dm}^2$); 当其含量 $> 30\text{g}/\text{L}$ 时, 镀层的光亮电流密度范围并没有再有显著地改变; 故 H_3BO_3 含量确定为 $25 \sim 30\text{g}/\text{L}$ 最佳。

[0040] 4、在镀铜过程进行中, 使用的是纯铜阳极板。但阳极电流密度大时, 易钝化, 溶液中会产生铜粉; 阳极电流密度小时, 又可能溶解较快, 致使溶液中铜离子浓度上升太快。这

两种情况均对获得理想的光亮铜镀层极为不利。本发明采用酒石酸钾钠可以解决这两种情况,即可避免了阳极钝化现象,又可抑制了铜的过快溶解,维持了溶液中铜离子、配位剂之间的平衡,保证了镀液的长期稳定。

[0041] 5、尽管在碱性的氢氧化钾溶液中使用了配位剂—柠檬酸、辅助配位剂—丁二酰亚胺,但在钢铁工件上直接镀铜,其结合力还是稍逊于氰化物溶液中镀铜。为此在本发明的无氰碱性光亮镀铜液中,还使用了一种可有效地阻滞铜在铁件上置换铜的表面活性物质—葫芦脲【简称(CB)_n】,其分子结构式如下:

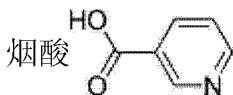
[0042]



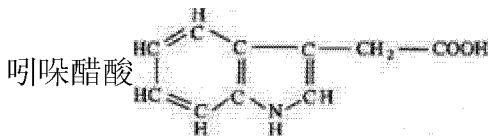
[0043] 葫芦脲属于超分子化学物质。它在强酸性或强碱性介质中都具有良好的稳定性,其两端的多个羰基是优良的阳离子键合位点,对多种金属离子有极强的配位能力。正是由于这种配位能力,使其用量很少(0.01-0.05mg/L)的情况下,在镀件表面上吸附生成一极薄的膜层,与电极/溶液界面的两方金属都有极强的键合能力,故使铜镀层与钢铁工件产生良好地结合力,这种结合强度与氰化物镀铜相当。实验表明:将表面处理干净的铁件,在不通电的条件下放进本发明的光亮镀铜液中60分钟,取出后用40倍的放大镜观察,铁件表面仍洁白、光亮,未发现铜的置换、析出;继而将其吹干后,在实验室空气中放置2周,亦未发现铁件有生锈、变色现象。而我们知道,工件上架后进入镀槽到通电的时间仅用几秒钟,因此在本体系中没有也不会有置换铜的现象发生。

[0044] 6、在上述基础镀液中,需加入光亮剂方可得到光亮的镀铜层。有下列的分子结构的都可作为本发明的用于无氰碱性光亮镀铜的光亮剂:

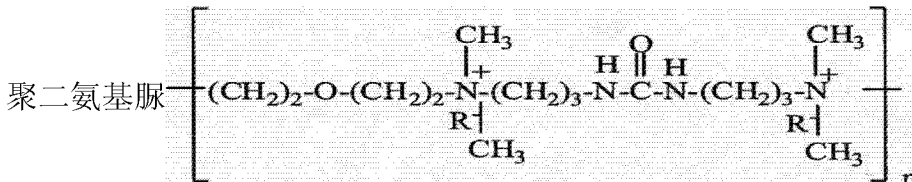
[0045]



[0046]



[0047]



[0048] 【分子式(C₁₅H₃₄O₄N₄)_n,此处,R=F,Cl,Br,I】,

[0049] 和

[0050] 乙氧基-2-炔醇醚(分子式C₈H₁₄O₄,结构式

[0051]



[0052] 通过对上述本发明的无氰碱性光亮镀铜溶液的组分进行详细的阐述、原理分析、实验选择,得到本发明的优选的无氰碱性光亮镀铜溶液组分:主盐为硫酸铜,主碱为氢氧化钾,主配位剂为柠檬酸,辅助配位剂为丁二酰亚胺,光亮剂由烟酸、吡啶醋酸、聚二氨基脲与乙氧基-2-炔醇醚组成。

[0053] 进一步加入补强剂硼酸,稳定剂酒石酸钾钠,防置换剂葫芦脲。

[0054] 再进一步地,将上面的组分分别经过 Hull Cell 实验和小槽(0.5L、1.0L、2.0L、5.0L)实验后,通过测试与调整,得到本发明优选的溶液包括如下组分与含量:

[0055]

组分	含量
[0056] 五水硫酸铜 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25 ~ 30g/L
柠檬酸 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	75 ~ 90g/L
丁二酰亚胺 $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$	5 ~ 10g/L
四水酒石酸钾钠 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2 ~ 5 g/L
硼酸 H_3BO_3	25 ~ 30g/L
氢氧化钾 KOH	90 ~ 120g/L
葫芦脲 CB-n	0.01 ~ 0.05mg/L
光亮剂 JC-Cu	8 ~ 20ml/L;

[0057] 其溶液的 pH 值在 9.0-11 之间。

[0058] 其中,葫芦脲 CB-n 的配制如下(以配制 1000 毫升为例):

[0059] 在一容积为 1000 毫升的容器中,置入 500 ~ 600 毫升的蒸馏水(或去离子水),加入 20 ~ 30 克 KOH,待 KOH 溶解完后,趁热称取加入 1 克葫芦脲【(CB)n】。此处,n=1 ~ 3 为好。待 CB-n (即(CB)n)溶解完全后,补加蒸馏水(或去离子水)至 1000 毫升,搅拌均匀后即可添加、使用于镀铜液中。此液含 CB-n 为 1.0mg/ml。

[0060] 光亮剂 JC-Cu 的配制如下(以配制 1000 毫升为例):

[0061] 在以容积为 1000 毫升的容器中,置入 25 克聚二氨基脲、15 克吡啶醋酸、125 克乙氧基-2-炔醇醚,加入 500 ~ 600 毫升蒸馏水(或去离子水),搅拌、溶解。

[0062] 在另一容积为 250 毫升的容器中,置入 100 ~ 150 毫升蒸馏水、5 ~ 10 克 KOH;待 KOH 溶解完后,趁热加入 2.5 克烟酸;搅拌至烟酸完全溶解后,加入到上一溶液中;然后补入蒸馏水至 1000 毫升,搅拌均匀,即成光亮剂 JC-Cu。

[0063] 下面再通过三个具体的实施例来进一步说明本发明。

[0064] 1) 三个实施例的溶液组成如下:

[0065]

	实例一	实例二	实例三
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (g/L)	25	28	30
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (g/L)	75	80	90
[0066] $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ (g/L)	5	8	10
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (g/L)	5	3	3
H_3BO_3 (g/L)	25	25	30
KOH (g/L)	90	100	110
CB-n (mg/L)	0.025	0.03	0.05
JC-Cu (ml/L)	15	12	8

[0067] 2) 三个实施例的操作条件如下：

[0068]

pH 值	9.0 ~ 11
D_k (A/dm ²)	0.2 ~ 3.5 (阴极移动)
温度 (°C)	45 ~ 55
阳极	纯铜

[0069] 3) 三个实施例的电镀工艺如下：

[0070] 工件→化学除油→热水洗→冷水洗→电化学除油→热水洗→冷水洗→除锈→水洗→无氰碱性光亮镀铜→水洗→烘干

[0071] 其中,最佳阴极电流密度为 0.2 ~ 3.5A/dm²。

[0072] 电镀阳极采用纯铜。

[0073] 4) 三个实施例的实验效果：

[0074] 三个实施例得到的铜镀层结晶细致、光亮、柔和。

[0075] 阴极电流效率为 75%、77%、80%。

[0076] 基本无须抛光,即可在其上再套镍、铬或镍铬层等后续其它工序；

[0077] 使用 $\Phi 10 \times 100$ mm管内插片且与阳极平行电镀法测试,深镀能力可达 100%。

[0078] 通过破外性试验测试,三个实施例的铜镀层不脱落,无裂痕,与铁基体的结合力非常好。

[0079] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的等同变化,均应包含在本发明的保护范围之内。