



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102534704 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 16

(21) 申请号 201210012886. 2

(22) 申请日 2012. 01. 16

(73) 专利权人 青岛大学

地址 266071 山东省青岛市崂山区香港东路
7 号

(72) 发明人 张来祥 谢洪波 郭治田 马学奎

(74) 专利代理机构 济南舜源专利事务所有限公
司 37205

代理人 王连君

(51) Int. Cl.

C25D 3/38 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1882719 A, 2006. 12. 20, 说明书第 2 页第
1 段至说明书第 5 页第 1 段.

JP S4931415 B2, 1974. 08. 21, DWPI 数据库摘
要.

US 4576689 A, 1986. 03. 18, 全文.

CN 101122037 A, 2008. 02. 13, 全文.

CN 101684564 A, 2010. 03. 31, 全文.

邓文. “PCB 酸性光亮镀铜添加剂”. 《电镀与
精饰》. 1995, 第 17 卷 (第 4 期), 第 39-42 页.

孙松华. “不同品质的焦磷酸盐对电镀铜的
影响”. 《电镀与涂饰》. 2009, 第 28 卷 (第 2 期),
第 8-10、15 页.

审查员 肖颖

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

酸性电镀铜溶液氯离子替代方法

(57) 摘要

本发明公开了一种酸性电镀铜溶液氯离子替
代方法, 其使用含磷物质作为电镀铜氯离子替代
剂添加至镀液中, 含磷物质可以单独使用, 也可以
混合使用, 并能与氯离子同时使用。酸性电镀铜溶
液引入氯离子替代成分后, 镀层光亮度、填平性、
均镀能力等技术指标保持不变, 且可避免现有镀
液中因氯离子含量敏感而具有的使用危险性、管
理困难等种种弊端, 简化酸性电镀铜溶液的维护
和管理, 减少故障率, 提高产品质量。

1. 一种酸性电镀铜溶液氯离子替代方法,特征在于:其使用含磷物质作为电镀铜氯离子替代剂添加至镀液中;含磷物质为有机含磷物质,有机含磷物质添加至镀液中后的浓度为0.015-15克/升,有机含磷物质为氨基三甲叉膦酸、乙二胺四甲叉膦酸钠、2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸、二乙烯三胺五甲叉膦酸、羟基亚乙基二膦酸、己二胺四甲叉膦酸、双(1,6-亚己基三胺五甲叉膦酸钠)。

2. 根据权利要求1所述的一种酸性电镀铜溶液氯离子替代方法,其特征在于:镀液为标准酸性电镀铜溶液、低铜酸性电镀铜溶液、光亮型酸性电镀铜溶液或无光型酸性电镀铜溶液。

3. 根据权利要求1所述的一种酸性电镀铜溶液氯离子替代方法,其特征在于:含磷物质直接添加至镀液中;或先将含磷物质配制成浓缩液,然后将浓缩液添加至镀液中;或先将含磷物质配入酸铜光亮剂中,然后将酸铜光亮剂添加至镀液中。

4. 根据权利要求3所述的一种酸性电镀铜溶液氯离子替代方法,其特征在于:酸铜光亮剂为单一酸铜光亮剂或多组分型组合型酸铜光亮剂。

酸性电镀铜溶液氯离子替代方法

技术领域

[0001] 本发明涉及酸性电镀铜溶液中氯离子的替代方法。

背景技术

[0002] 酸性镀铜具有电流效率高（接近 100%），成分简单，加入光亮剂后可得到全光亮、韧性好的镀层，是目前整平性、光亮性最为优越的镀种。再加之金属铜的价格远低于金属镍，因此，在我国得到广泛的应用。

[0003] 众所周知的是，酸铜镀液中必须含有一定浓度范围的氯离子。但它对酸铜的影响甚为微妙。据理论研究证明，氯离子含量偏低时，氯离子在阴极区与铜形成表面络合物的电子构型主要以 dsp^2 杂化形式存在，络离子稳定性过强，而造成阴极极化值增高，二价铜离子还原所需的活化能升高，不利于二价铜的分步还原，二价铜直接向零价铜反应，出现整平性差，镀层粗糙、枝状镀层、针孔，甚至烧焦等现象。当氯离子浓度过高时，阴极区表面络合物的电子构型主要以 sp^3d^2 型形式存在，阴极极化过小，导致铜镀层的光亮度下降，低电流密度区走位变差。因此，一定范围内、适量的氯离子才能使阴极反应得到有效调节，获得良好镀层。

[0004] 实际应用中氯离子影响更为明显。对于镀层外观而言，当无氯离子或偏低时，高电流密度区出现毛刺状镀层，氯根低于 300mg/l 时，镀层整平性明显下降。随着氯根的增加，电流密度大部位有严重的结晶粗糙状的毛刺出现。

[0005] 氯离子对于阳极溶解也有影响。氯离子达 600克/升 时，阳极出现致密白色沉积物，电解时阳极钝化，电流开不大。但这个现象与铁离子过多时，特别是三价铁过多时也出现的阳极钝化现象相似，应注意区别。

[0006] 氯离子含量过低易引起与上层镀层（主要光亮镍）结合力变差，脱皮。这一点，我们在酸性镀铜生产过程中已多次观察到。但由于该现象目前为止未见国内外资料报导，因此其发生原因目前无法确认。估计与氯离子和聚乙二醇等表面活性剂在阴极表面吸附竞争有关。氯离子含量过少时，在阴极表面吸附量也少，造成了聚乙二醇的吸附量相对过多而影响结合力。

[0007] 氯离子对于酸性镀铜具有显著影响，但镀液中的浓度却很容易发生变化。如果酸性镀铜之前使用蒸馏水或去离子水清洗，则镀液中的氯离子会被镀件带出而减少；反之使用自来水，则带入的氯离子有可能过量。另一方面，氯离子在生产过程会不断消耗。其原因主要有两个方面：其一为氯离子在阳极形成氯化亚铜不溶物而消耗。特别是当氯离子含量过多时，可明显观察到阳极表面生成一层白色的氯化铜膜；其二在阴极消耗。根据光亮剂吸附理论可知，只要产生光亮作用的成分一般会参与阴极沉积消耗。因此，氯离子也同样会在镀层中夹杂而消耗。

[0008] 由于酸性光亮电镀铜溶液中氯离子含量极低，为 ppm 级，分析化验主要采取硝酸银浊度比较法，检测误差过大，难以控制。

[0009] 酸性电镀铜镀液中去除过量氯离子甚为困难。虽然业界已进行多年研究，但仍未

取得圆满的解决办法。如目前主流方法有：锌粉法，氧化亚铜，专用处理剂等，但效果有限，且只局限于少量氯离子的去除。一旦氯离子超量过大，去除氯离子的经济成本、所花费的时间已得不偿失，使用者往往废弃镀液。我们也发现过使用一种含氮的脂肪族化学物质屏蔽氯离子的办法，但也仍是在低氯离子范围内有效。

[0010] 综上所述，酸性电镀铜溶液中使用氯离子对于工艺维护具有一定的复杂性、危险性。解决氯离子对于酸性电镀铜而言极为重要。

发明内容

[0011] 针对传统酸性电镀铜溶液中使用氯离子存在的种种弊端，本发明提供一种酸性电镀铜溶液氯离子替代方法。

[0012] 其技术解决方案是：

[0013] 一种酸性电镀铜溶液氯离子替代方法，其使用含磷物质作为电镀铜氯离子替代剂添加至镀液中。

[0014] 上述含磷物质为无机含磷物质和 / 或有机含磷物质；无机含磷物质添加至镀液中后的浓度为 0.005-150 克 / 升，有机含磷物质添加至镀液中后的浓度为 0.015-15 克 / 升。

[0015] 进一步的，无机含磷物质优选为磷酸，磷酸的钠盐、钾盐、铵盐，焦磷酸，焦磷酸的钠盐、钾盐、铵盐。

[0016] 进一步的，有机含磷物质优选为氨基三甲叉膦酸、乙二胺四甲叉膦酸钠、2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸、二乙烯三胺五甲叉膦酸、羟基亚乙基二膦酸、己二胺四甲叉膦酸、双 1,6-亚己基三胺五甲叉膦酸钠。

[0017] 上述镀液为标准酸性电镀铜溶液、低铜酸性电镀铜溶液、光亮型酸性电镀铜溶液或无光型酸性电镀铜溶液。

[0018] 上述含磷物质可直接添加至镀液中；或先将含磷物质配制成浓缩液，然后将浓缩液添加至镀液中；或先将含磷物质配入酸铜光亮剂中，然后将酸铜光亮剂添加至镀液中。

[0019] 上述酸铜光亮剂为单一酸铜光亮剂、三组分型组合型酸铜光亮剂或多组分型组合型酸铜光亮剂。

[0020] 本发明的有益技术效果是：

[0021] 本发明使用含磷物质替代氯离子加入酸性电镀铜溶液中，镀层光亮度、填平性、均镀能力等技术指标保持不变，且镀液中含磷物质允许浓度范围大，可避免现有镀液中因氯离子含量敏感而具有的使用危险性、管理困难等种种弊端，简化酸性电镀铜溶液的维护和管理，减少故障率，提高产品质量。另外，上述酸性电镀铜溶液中还可包括适量氯离子，而且含磷物质可以单独使用，也可以混合使用，并能与氯离子同时使用，也可以配入酸性电镀铜光亮剂混合使用，方法灵活多样。

具体实施方式

[0022] 本发明使用含磷物质作为酸性电镀铜溶液中氯离子替代剂，含磷物质类型、镀液类型、添加浓度及添加方法如下：

[0023] A 含磷物质类型

[0024] A1、无机含磷物质：优选磷酸、磷酸的钠盐、钾盐、铵盐；焦磷酸、焦磷酸的钠盐、钾

盐、铵盐等。

[0025] A2、有机含磷物质：优选有机膦酸及盐。如：APTМ(氨基三甲叉膦酸)、EDTMPS(乙二胺四甲叉膦酸钠)、PBTCA(2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸)、DTPMP(二乙烯三胺五甲叉膦酸)、HEDP(羟基亚乙基二膦酸)、HDTMPA(己二胺四甲叉膦酸)、BHMTPHPh·PN(双1,6-亚己基三胺五甲叉膦酸钠)等。

[0026] B、镀液类型

[0027] B1、标准酸性电镀铜溶液。其硫酸铜浓度为100-240克/升；硫酸浓度为45-85克/升。

[0028] B2、低铜酸性电镀铜溶液。其硫酸铜浓度为40-100克/升；硫酸浓度为80-200克/升。

[0029] B3、光亮型酸性电镀铜溶液。其硫酸铜浓度为120-240克/升；硫酸浓度为50-80克/升。

[0030] B4、无光型酸性电镀铜溶液。其硫酸铜浓度为120-240克/升；硫酸浓度为50-80克/升。

[0031] C 酸性电镀铜溶液中含磷物质浓度：

[0032] C1、A1 所列无机含磷物质添加至 B 项所列镀液类型中后的浓度：0.005-150 克/升；

[0033] C2、A2 所列有机含磷物质添加至 B 项所列镀液类型中后的浓度：0.015-15 克/升；

[0034] D 添加使用方法

[0035] D1、根据 A 项中所列含磷物质类型，按 C 项所列浓度，向 B 项所列镀液类型的酸性电镀铜溶液中直接添加。

[0036] D2、将 A 项中所列含磷物质类型配制成浓缩溶液后，按 C 项所列浓度，向 B 项所列镀液类型的酸性电镀铜溶液中间接添加；或将 A 项中所列含磷物质类型，按 C 项所列浓度计算用量后配入酸铜光亮剂中，向 B 项所列镀液类型的酸性电镀铜溶液中间接添加。酸铜光亮剂根据类型可分为：单一酸铜光亮剂、三组分型组合型酸铜光亮剂（开缸剂、A 组分光亮剂、B 组分光亮剂）、多组分型组合型酸铜光亮剂（开缸剂、A 组分光亮剂、B 组分光亮剂及其它功能性组分）。

[0037] D3、根据 D1、D2 所列方式，单一含磷物质与氯离子同时配用。

[0038] D4、根据 D1、D2 所列方式，多种不同含磷物质同时配合使用。

[0039] D5、根据 D1、D2 所列方式，多种不同含磷物质同时与氯离子配用。

[0040] 下面结合具体实施例来对本发明作进一步说明：

[0041] 实施例 1

[0042] 与现有非光亮氯离子工艺对比。对比镀液工艺配方为：硫酸铜 200g/L，硫酸 65g/L，温度 20℃，赫尔槽中加入 200 毫升镀液，电流 1.5A，空气搅拌。使用蒸馏水配制溶液。

[0043] 通电 10 分钟，赫尔槽试片 4.5 厘米的高电流密度区为麻沙状镀层，其它部位镀层细致。补加氯离子 20ppm，赫尔槽试片全片为细致结晶状镀层；继续补加氯离子至 220ppm 以上时，镀层结晶粗糙；补加氯离子至 360ppm 以上时磷铜阳极钝化出现析氧现象。

[0044] 实施例 2

[0045] 与现有光亮氯离子工艺对比。对比镀液工艺配方为：硫酸铜 200g/L，硫酸 65g/L。

加入市售上海产光亮剂系列：开缸剂 5 毫升 / 升；A 光亮剂 0.5 毫升 / 升；B 光亮剂 0.5 毫升 / 升。温度 20℃，赫尔槽中加入 200 毫升镀液，电流 1.5A，空气搅拌。使用蒸馏水配制溶液。

[0046] 通电 10 分钟，赫尔槽试片 5.5 厘米的高电流密度区为麻沙状镀层，有不规则几何形状发花图案。其它部位镀层细致光亮，但整平性不好。补加氯离子 20ppm，赫尔槽试片除最低电流密度区 0.5 厘米以下处发白雾状，其它部位为全光亮镜面光亮镀层；继续补加氯离子至 180ppm 可保持光亮；浓度超过 180ppm 镀层开始发沙，结晶粗糙；补加氯离子至 320ppm 以上时镀层无光泽；补加氯离子至 320ppm 时磷铜阳极钝化出现析氧现象。

[0047] 实施例 3

[0048] 使用实施例 1 所列工艺条件，但补充氯离子更改为补加磷酸。

[0049] 无磷酸时通电 10 分钟，情况与实施例 1 无氯离子相同。补加磷酸 20ppm，赫尔槽试片全片镀层外观与氯离子 20ppm 效果相同；继续补加磷酸至 50 克 / 升时，镀层外观不发生变化。磷铜阳极未出现钝化析氧现象。继续补充氯离子 50 毫克 / 升，镀层外观无变化。

[0050] 实施例 4

[0051] 使用实施例 1 所列工艺条件，但补充氯离子更改为补加焦磷酸钠。

[0052] 无焦磷酸钠时通电 10 分钟，情况与实施例 1 无氯离子相同。补加焦磷酸钠 20ppm，赫尔槽试片高电流密度区麻沙状镀层及不规则几何形状发花图案明显减轻；补加焦磷酸钠至 40ppm，赫尔槽试片全片镀层外观与氯离子 20ppm 效果相同；继续补加焦磷酸钠至 50ppm 时，镀层低电流密度区呈现猪肝色；再继续补加焦磷酸钠，低区猪肝色区域增加。磷铜阳极未出现钝化析氧现象。继续补充氯离子 20 毫克 / 升，镀层外观无变化。

[0053] 实施例 5

[0054] 使用实施例 1 所列工艺条件，但补充氯离子更改为补加 APTM(氨基三甲叉膦酸)。

[0055] 无氨基三甲叉膦酸时通电 10 分钟，情况与实施例 1 无氯离子相同。补加 APTM 30ppm，赫尔槽试片全片镀层外观与氯离子 20ppm 效果相同；继续补加 ATMP 至 15 克 / 升时，镀层外观不发生变化，但镀液浑浊，说明含量已饱和。磷铜阳极未出现钝化析氧现象。继续补充氯离子 50 毫克 / 升，镀层外观无变化。

[0056] 实施例 6

[0057] 使用实施例 1 所列工艺条件，但补充氯离子更改为补加 EDTMPS(乙二胺四甲叉膦酸钠)。

[0058] 无 EDTMPS 时通电 10 分钟，情况与实施例 1 无氯离子相同。补加 EDTMPS 20ppm，赫尔槽试片无变化；补加 EDTMPS 至 40ppm，全片镀层外观与氯离子 20ppm 效果相同；继续补加 EDTMPS 至 1.9 克 / 升时，镀层外观不发生变化，但镀液浑浊，说明含量已饱和。磷铜阳极未出现钝化析氧现象。继续补充氯离子 50 毫克 / 升，镀层外观无变化。

[0059] 实施例 7

[0060] 先对市售上海产酸铜光亮剂进行改进。使用含量 85%，密度 1.71 的磷酸 4.5 毫升加入到 1 升酸铜开缸剂中，取 0.45 毫升加入至 A 剂中。改进后的开缸剂中磷酸浓度约为 6.5 克 / 升；A 剂中磷酸浓度约为 0.65 克 / 升。

[0061] 按：硫酸铜 200g/L，硫酸 65g/L。加入改进后的市售上海产光亮剂：开缸剂 5 毫升 / 升；A 光亮剂 0.5 毫升 / 升；B 光亮剂 0.5 毫升 / 升。温度 20℃，赫尔槽中加入 200 毫升镀

液, 电流 1.5A, 空气搅拌。使用蒸馏水配制溶液。配制后的溶液含磷酸约 32ppm。

[0062] 使用赫尔槽通电 10 分钟, 情况与实施例 1 加氯离子 20ppm 相同。持续电解 40 安时, 隔 8 小时过滤一次溶液; 每补 0.4 安时补加 A 剂、B 剂各 1 次。40 安时共补加 A 剂 4.2 毫升, 折合消耗量 60 毫升 / 千安时; B 剂 4.0 毫升, 折合消耗量 50 毫升 / 千安时。电解期间镀层出现不规律亮度、整平性的微小变化及光亮范围的微小差别, 但未发生氯离子缺乏的现象。