



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107326424 B

(45)授权公告日 2019.02.15

(21)申请号 201710590844.X

C25D 17/12(2006.01)

(22)申请日 2017.07.19

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 102776552 A, 2012.11.14,

申请公布号 CN 107326424 A

CN 104047045 A, 2014.09.17,

(43)申请公布日 2017.11.07

CN 104846422 A, 2015.08.19,

(73)专利权人 东莞市同欣表面处理科技有限公司

审查员 钮挺

地址 523000 广东省东莞市寮步镇上屯良平西路180号江瑞科技园A栋3楼308

(72)发明人 王庆浩 樊雄

(74)专利代理机构 北京科亿知识产权代理事务所(普通合伙) 11350

代理人 陈正兴

(51)Int.Cl.

C25D 17/00(2006.01)

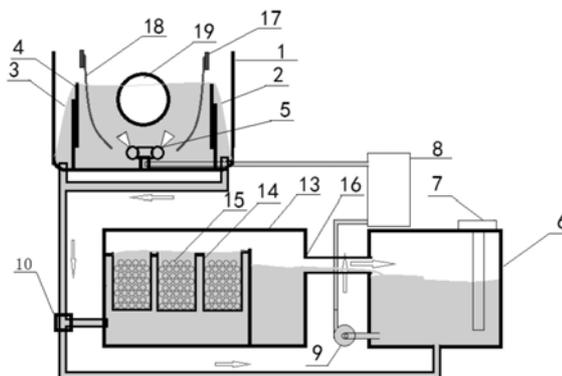
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种采用外置槽溶解电解铜的镀铜装置及其镀铜工艺

(57)摘要

本发明公开了一种采用外置槽溶解电解铜的镀铜装置及其镀铜工艺,通过在镀槽内采用不溶性阳极,可以完全避免阳极产生磷粉、铜粉和不溶性杂质,实现高纯度的电镀溶液,提高镀层防腐能力和电镀产品质量;金属铜的补充来源于镀槽外部,没有阳极泥、铜粉、磷粉的产生,能有效提高金属铜的利用率,而且电解铜价格比磷铜和活性氧化铜粉要便宜;同时铜离子的浓度可控,避免了因硫酸铜含量的升高,还可减少硫酸的补充量;阳极本身损失的电压较小,同时由于整块不溶性阳极导电非常均匀,可以很大程度上缩小阴阳极距离,能有效降低镀槽电压,能耗会有所降低;阴、阳极不会产生电流效率差,不会造成硫酸铜升高、硫酸消耗的问题,维护简单,对环境更为友好。



1. 一种采用外置槽溶解电解铜的镀铜装置,包括有镀槽,镀槽内设有镀液喷嘴、铜排和不溶性阳极,镀槽连接储液槽形成镀液循环结构,其特征在于:还包括有溶铜槽,溶铜槽内设置有若干用于放置电解铜的钛篮,溶铜槽的进液端与连接镀槽和储液槽的回流管连通,而溶铜槽的出液端直接与储液槽连接形成对储液槽的铜离子补充机构;储液槽上设有铜离子浓度监测器;

所述溶铜槽的内壁上设有钛篮支撑板,在溶铜槽内的钛篮支撑板之间设有若干横向的隔板;溶铜槽溢流室位于溶铜槽的出液端一侧,其上设有溶铜槽排液管,溶铜槽通过该溶铜槽排液管连接储液槽;溶铜槽的进液端设有溶铜槽进液管,溶铜槽进液管与连接镀槽和储液槽的回流管相连。

2. 根据权利要求1所述的采用外置槽溶解电解铜的镀铜装置,其特征在于:在钛篮的上部开口处设有向外延伸的挡板,钛篮通过向外延伸的挡板挂于钛篮支撑板上形成固定结构;所述隔板将溶铜槽内部隔出2-6个钛篮位和一个溶铜槽溢流室。

3. 根据权利要求2所述的采用外置槽溶解电解铜的镀铜装置,其特征在于:所述溶铜槽进液管上设有由PLC控制的伺服阀门,储液槽的铜离子浓度监测器亦连接该PLC。

4. 根据权利要求3所述的采用外置槽溶解电解铜的镀铜装置,其特征在于:所述储液槽还设有加热棒、冷却钛盘管及温度探头,铜离子浓度检测器监测镀液中铜离子的浓度,温度探头、加热棒和冷却钛盘管实现镀液的温度控制。

5. 根据权利要求4所述的采用外置槽溶解电解铜的镀铜装置,其特征在于:连接储液槽与镀槽之间上液管设有过滤器和上液泵,上液泵靠近储液槽设置,过滤器靠近镀槽设置。

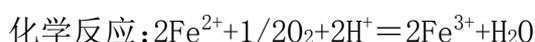
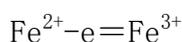
6. 根据权利要求5所述的采用外置槽溶解电解铜的镀铜装置,其特征在于:镀槽采用两侧分布不溶性阳极和铜排、中间设置工件的结构,铜排和不溶性阳极的外侧分别采用液位调节板隔离出溢流室;镀液喷嘴为设置在镀槽底部的文丘里喷嘴,其形成能够将新鲜镀液喷射到工件两侧的结构。

7. 根据权利要求6所述的采用外置槽溶解电解铜的镀铜装置,其特征在于:所述不溶性阳极为钛基钎铈阳极。

8. 根据权利要求7所述的采用外置槽溶解电解铜的镀铜装置,其特征在于:钛篮的两边设有提手,而其底部设有溢流孔,溢流孔的孔径小于放置于钛篮内的电解铜的尺寸。

9. 基于权利要求8所述的采用外置槽溶解电解铜的镀铜装置的镀铜工艺,其特征在于:镀液包括有,硫酸铜主盐150-230g/L、硫酸50-100g/L、硫酸亚铁40-70g/L;

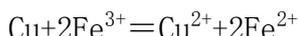
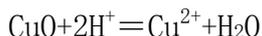
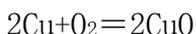
1)、工件吊装进入镀槽,镀液通过上液泵压入过滤器中,镀液经过过滤后进入镀槽中,上液泵由变频器控制,上液初期通过控制流量避免镀液喷出槽外,当液面达到镀槽深度一半以上时,上液泵全负荷工作;当镀液浸没工件后,电流开启,铜离子在作为阴极的工件表面还原,阳极电解水产生氧气,氧气以气泡的形式分散在阳极表面的镀液中,随着上液泵的持续工作,使阳极附近富含氧的镀液会溢流到镀槽两侧的溢流室内,并通过溢流室的下液口径回流管流入溶铜槽或储液槽;在镀槽内镀液的变化为:



随着电镀的进行,镀液中的铜离子逐步降低,二价铁离子的浓度也逐步降低,三价铁离子浓度逐步提高;

2) 随着镀槽的持续工作,铜离子逐步降低,镀液经过溢流室和回流管流到伺服阀门,伺服阀门由PLC控制,根据铜离子浓度监测器监测的铜离子浓度进行控制,根据实际电镀的电流大小控制流向溶铜槽镀液的比例,并根据实际铜离子的变化情况,调整镀液的流经溶铜槽的比例;

3) 当富氧的镀液进入溶铜槽,镀液通过钛篮底部的溢流孔进入钛篮,钛篮内装满电解铜角或铜球,富氧的镀液和铜球发生的反应为:



此时镀液的铜离子逐步升高,三价铁离子浓度降低,二价铁离子浓度升高;

当镀液溢满溶铜槽内的钛篮后,会溢流到溶铜槽溢流室内,并通过溶铜槽排液管回流到储液槽内,实现对镀液铜离子的补充;

当铜离子浓度检测器监测到铜离子浓度达到设定上限后,伺服阀门会降低流经溶铜槽的镀液量;当铜离子浓度检测器监测到铜离子浓度达到设定下限后,伺服阀门会提高流经溶铜槽的镀液量,以实现镀液中铜离子浓度的稳定。

一种采用外置槽溶解电解铜的镀铜装置及其镀铜工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及电镀技术领域,具体涉及一种通过电解铜补充阴极消耗的铜离子的镀铜装置及其镀铜工艺。

背景技术

[0002] 在电镀铜行业,硫酸盐镀铜(简称酸铜)是最要电镀工艺之一,普遍采用磷铜阳极。由于电解铜在溶解时会产生铜粉,造成利用率降低,故普遍采用阳极中含有磷元素(0.6-0.8%)的阳极,但阳极在溶解过程中会产生少量的磷化亚铜黑色不溶物,仍然会污染镀液,因此阳极钛篮必须套装阳极袋,以提高镀液的纯净度,但这种方式仍然治标不治本,镀层依然会因镀液不纯而产生毛刺点、麻点等缺陷。目前也有技术提出使用不溶性阳极镀铜,铜离子的补充采用往溶液中加入活性氧化铜粉的方式,但是活性氧化铜的含铜量只有同质量电解铜的80%,且活性氧化铜粉的单价并不比电解铜便宜,故生产成本相对磷铜阳极要高。

发明内容

[0003] 本发明要解决的技术问题是针对现有技术的缺陷,提供一种结构简单、设计合理、可保持镀液高纯净度、金属铜利用率高、更为节能环保、电镀产品质量更好的采用外置槽溶解电解铜的镀铜装置及其镀铜工艺。

[0004] 为解决上述技术问题,本发明采用如下技术方案:一种采用外置槽溶解电解铜的镀铜装置,包括有镀槽,镀槽内设有镀液喷嘴、铜排和不溶性阳极,镀槽连接储液槽形成镀液循环结构,其特征在于:还包括有溶铜槽,溶铜槽内设置有若干用于放置电解铜(铜角或铜球)的钛篮,溶铜槽的进液端与连接镀槽和储液槽的回流管连通,而溶铜槽的出液端直接与储液槽连接形成对储液槽的铜离子补充机构;储液槽上设有铜离子浓度监测器。

[0005] 进一步地,所述溶铜槽的内壁上设有钛篮支撑板,而钛篮的上部开口处设有向外延伸的挡板,钛篮通过向外延伸的挡板挂于钛篮支撑板上形成固定结构;在溶铜槽内的钛篮支撑板之间设有若干横向的隔板,隔板将溶铜槽内部隔出2-6个钛篮位和一个溶铜槽溢流室;溶铜槽溢流室位于溶铜槽的出液端一侧,其上设有溶铜槽排液管,溶铜槽通过该溶铜槽排液管连接储液槽;溶铜槽的进液端设有溶铜槽进液管,溶铜槽进液管与连接镀槽和储液槽的回流管相连。

[0006] 进一步地,所述溶铜槽进液管上设有由PLC控制的伺服阀门,储液槽的铜离子浓度监测器亦连接该PLC。

[0007] 进一步地,所述储液槽还设有加热棒、冷却钛盘管及温度探头,铜离子浓度检测器监测镀液中铜离子的浓度,温度探头、加热棒和冷却钛盘管实现镀液的温度控制。

[0008] 进一步地,连接储液槽与镀槽之间上液管设有过滤器和上液泵,上液泵靠近储液槽设置,过滤器靠近镀槽设置。

[0009] 进一步地,镀槽采用两侧分布不溶性阳极和铜排、中间设置工件的结构,铜排和不

溶性阳极的外侧分别采用液位调节板隔离出溢流室；镀液喷嘴为设置在镀槽底部的文丘里喷嘴，其形成能够将新鲜镀液喷射到工件两侧的结构。

[0010] 进一步地，所述不溶性阳极为钛基钎铈阳极。

[0011] 进一步地，钛篮的两边设有提手，而其底部设有溢流孔，溢流孔的孔径小于放置于钛篮内的电解铜的尺寸。

[0012] 基于前述采用外置槽溶解电解铜的镀铜装置的镀铜工艺，镀液包括有，硫酸铜主盐150-230g/L、硫酸50-100g/L、硫酸亚铁40-70g/L；

[0013] 1)、工件吊装进入镀槽，镀液通过上液泵压入过滤器中，镀液经过过滤后进入镀槽中，上液泵由变频器控制，上液初期通过控制流量避免镀液喷出槽外，当液面达到镀槽深度一半以上时，上液泵全负荷工作；当镀液浸没工件后，电流开启，铜离子在作为阴极的工件表面还原，阳极电解水产生氧气，氧气以气泡的形式分散在阳极表面的镀液中(电镀铜需要添加剂，添加剂有一定的润湿性，产生的气泡不会马上从镀液中溢出)，随着上液泵的持续工作，使阳极附近富含氧的镀液会溢流到镀槽两侧的溢流室内，并通过溢流室的下液口经回流管流入溶铜槽或储液槽；在镀槽内镀液的变化为：

[0014] 阴极反应： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$

[0015] 阳极反应： $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} = 4\text{H}^+ + \text{O}_2$

[0016] $\text{Fe}^{2+} - \text{e} = \text{Fe}^{3+}$

[0017] 化学反应： $2\text{Fe}^{2+} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$

[0018] 随着电镀的进行，镀液中的铜离子逐步降低(硫酸铜浓度逐步降低)，二价铁离子的浓度也逐步降低，三价铁离子浓度逐步提高。在阴极反应中，因三价铁离子还原成二价铁离子和二价铁离子还原为金属铁的电位，远比二价铜离子还原成金属铜的电位低，故在阴极反应中，不会有三价铁离子还原成二价铁离子和二价铁离子还原为金属铁的反应；除非通过改变工艺条件(如过高的电流密度、过低的阴极移动速度、过小镀液搅拌能力、过低的镀液温度、过低的铜离子浓度或过高的铁离子浓度，或者使用配位能力极强的添加剂等)，造成极大的浓度极化，才有可能使铁离子还原；

[0019] 2) 随着镀槽的持续工作，铜离子逐步降低，镀液经过溢流室和回流管流到伺服阀门，伺服阀门由PLC控制，根据铜离子浓度监测器监测的铜离子浓度进行控制，根据实际施镀的电流大小控制流向溶铜槽镀液的比例，并根据实际铜离子的变化情况，调整镀液的流经溶铜槽的比例；

[0020] 3) 当富氧的镀液进入溶铜槽，镀液通过钛篮底部的溢流孔(溢流孔为1.5-2.5mm*10-20mm条形孔，空占比在30%以上，采用条形空的目的是防止铜球或铜角溶解后体积过小，从溢流孔中漏到溶铜槽内)进入钛篮，钛篮内装满了电解铜角或铜球(直径为25mm)，富氧的镀液和电解铜发生的反应为：

[0021] $2\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{CuO}$

[0022] $\text{CuO} + 2\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

[0023] $\text{Cu} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$

[0024] 此时镀液的铜离子逐步升高(硫酸铜浓度逐步升高)，三价铁离子浓度降低，二价铁离子浓度升高；

[0025] 当镀液溢满溶铜槽内的钛篮后，会溢流到溶铜槽溢流室内，并通过溶铜槽排液管

回流到储液槽内,实现对镀液铜离子的补充。

[0026] 另外,实际测试证明,硫酸亚铁浓度越高,溶铜速度越快,但电镀过程中允许使用的电流密度上限越小,容易造成铁离子的还原,另外,镀液流经溶铜槽的镀液量越多,溶铜速度越快;实际测试证明,这种溶铜方式,铜球的最大溶解效率可以达到3g/kg,例如,如果铜球的装载量为800kg,每小时的溶解量为2400g,可以满足2020A的电流消耗的铜离子量。

[0027] 当铜离子浓度检测器监测到铜离子浓度达到设定上限后,伺服阀门会降低流经溶铜槽的镀液量。当铜离子浓度检测器监测到铜离子浓度达到设定下限后,伺服阀门会提高流经溶铜槽的镀液量,从而实现镀液中铜离子浓度的稳定。

[0028] 本发明的有益效果在于,第一,通过在镀槽内采用不溶性阳极,可以完全避免阳极产生磷粉、铜粉和不溶性杂质,实现高纯度的电镀溶液,有效减少因悬浮颗粒造成的麻点、毛刺,避免针孔和镀层中的颗粒夹杂,提高镀层防腐能力和电镀产品质量,特别对制版行业有更大的经济价值和社会效应;

[0029] 第二,金属铜的补充来源于镀槽外部,没有阳极泥、铜粉、磷粉的产生,能有效提高金属铜的利用率,电解铜的利用率可以接近100%,而且电解铜价格比磷铜和活性氧化铜粉要便宜;同时铜离子的浓度可控,避免了因硫酸铜含量的升高,还可以大大减少硫酸的补充量;

[0030] 第三,因不溶性阳极直接与镀液发生析氧反应,不存在电流需要在阳极上通过多钟介质(钛蓝、磷粉、阳极泥渣、铜球)接触电阻,所以阳极本身损失的电压较小,同时由于整块不溶性阳极导电非常均匀,可以很大程度上缩小阴阳极距离,能有效降低镀槽电压,所以能耗会有所降低,有效降低生产成本;

[0031] 第四,日常工艺维护方便,因阴、阳极不会产生电流效率差,不会造成硫酸铜升高、硫酸消耗的问题,故生产维护简单,也不会产生废弃污染物,对环境更为友好。

附图说明

[0032] 图1为本发明装置整体及工艺过程示意图;

[0033] 图2为本发明储液槽结构示意图;

[0034] 图3为本发明溶铜槽结构示意图;

[0035] 图4为本发明钛蓝结构示意图。

[0036] 图中,1为镀槽,2、3为溢流室,4为液位调节板,5为镀液喷嘴,6为储液槽,7为铜离子浓度监测器,8为过滤器,9为上液泵,10为伺服阀门,13为溶铜槽,14为钛篮,15为电解铜,16为溢流管,17为铜排,18为钛基钎阳极,19为工件,20为加热棒,21为温度探头,22为冷却钛盘管,23为溶铜槽进液管,24为钛篮支撑板,25为溶铜槽溢流室,26为溶铜槽排液管,27为溢流孔,28为隔板,29为钛篮位。

具体实施方式

[0037] 本实施例中,参照图1、图2、图3和图4,所述采用外置槽溶解电解铜的镀铜装置,包括有镀槽1,镀槽1内设有镀液喷嘴5、铜排17和不溶性阳极,镀槽1连接储液槽6形成镀液循环结构;还包括有溶铜槽13,溶铜槽13内设置有若干用于放置电解铜15(铜角或铜球)的钛篮14,溶铜槽13的进液端与连接镀槽1和储液槽6的回流管连通,而溶铜槽13的出液端直接

与储液槽6连接形成对储液槽6的铜离子补充机构;储液槽6上设有铜离子浓度监测器7。

[0038] 所述溶铜槽13的内壁上设有钛篮支撑板24,而钛篮14的上部开口处设有向外延伸的挡板,钛篮14通过向外延伸的挡板挂于钛篮支撑板24上形成固定结构;在溶铜槽13内的钛篮支撑板24之间设有若干横向的隔板28,隔板28将溶铜槽13内部隔出2-6个钛篮位29和一个溶铜槽溢流室25;溶铜槽溢流室25位于溶铜槽13的出液端一侧,其上设有溶铜槽排液管26,溶铜槽13通过该溶铜槽排液管26连接储液槽6;溶铜槽13的进液端设有溶铜槽进液管23,溶铜槽进液管23与连接镀槽1和储液槽6的回流管相连。

[0039] 溶铜槽进液管23上设有由PLC控制的伺服阀门10,储液槽6的铜离子浓度监测器7亦连接该PLC,通过PLC实现自动控制。

[0040] 所述储液槽6还设有加热棒20、冷却钛盘管22及温度探头21,铜离子浓度检测器7监测镀液中铜离子的浓度,温度探头21、加热棒20和冷却钛盘管22实现镀液的温度控制。

[0041] 连接储液槽6与镀槽1之间上液管设有过滤器8和上液泵9,上液泵9靠近储液槽6设置,过滤器8靠近镀槽1设置。

[0042] 镀槽1采用两侧分布不溶性阳极和铜排17、中间设置工件19的结构,铜排17和不溶性阳极的外侧分别采用液位调节板4隔离出溢流室2、3;镀液喷嘴5为设置在镀槽1底部的文丘里喷嘴,其形成能够将新鲜镀液喷射到工件19两侧的结构。

[0043] 所述不溶性阳极为钛基钉铱阳极18。

[0044] 钛篮14的两边设有提手,而其底部设有溢流孔27,溢流孔27的孔径小于放置于钛篮14内的电解铜的尺寸,防止电解铜因溶解变小后落入溶铜槽13内。

[0045] 基于前述采用外置槽溶解电解铜的镀铜装置的镀铜工艺,镀液包括有,硫酸铜主盐150-230g/L、硫酸50-100g/L、硫酸亚铁40-70g/L;

[0046] 1)、工件19吊装进入镀槽1,镀液通过上液泵9压入过滤器8中,镀液经过过滤后进入镀槽1中,上液泵9由变频器控制,上液初期通过控制流量避免镀液喷出槽外,当液面达到镀槽1深度一半以上时,上液泵9全负荷工作;当镀液浸没工件19后,电流开启,铜离子在作为阴极的工件19表面还原,阳极电解水产生氧气,氧气以小气泡的形式分散在阳极表面的镀液中(电镀铜需要添加剂,添加剂有一定的润湿性,产生的气泡不会马上从镀液中溢出),随着上液泵9的持续工作,使阳极附近富含氧的镀液会溢流到镀槽1两侧的溢流室2、3内,并通过溢流室2、3的下液口经回流管流入溶铜槽13或储液槽6;在镀槽1内镀液的变化为:

[0047] 阴极反应: $\text{Cu}^{2+}+2\text{e}=\text{Cu}$

[0048] 阳极反应: $2\text{H}_2\text{O}-4\text{e}=4\text{H}^++\text{O}_2$

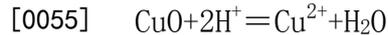
[0049] $\text{Fe}^{2+}-\text{e}=\text{Fe}^{3+}$

[0050] 化学反应: $2\text{Fe}^{2+}+1/2\text{O}_2+2\text{H}^+=2\text{Fe}^{3+}+\text{H}_2\text{O}$

[0051] 随着电镀的进行,镀液中的铜离子逐步降低(硫酸铜浓度逐步降低),二价铁离子的浓度也逐步降低,三价铁离子浓度逐步提高。在阴极反应中,因三价铁离子还原成二价铁离子和二价铁离子还原为金属铁的电位,远比二价铜离子还原成金属铜的电位低,故在阴极反应中,不会有三价铁离子还原成二价铁离子和二价铁离子还原为金属铁的反应;除非通过改变工艺条件(如过高的电流密度、过低的阴极移动速度、过小镀液搅拌能力、过低的镀液温度、过低的铜离子浓度或过高的铁离子浓度,或者使用配位能力极强的添加剂等),造成极大的浓度极化,才有可能使铁离子还原;;

[0052] 2) 随着镀槽1的持续工作,铜离子逐步降低,镀液经过溢流室2、3和回流管流到伺服阀门10,伺服阀门10由PLC控制,根据铜离子浓度监测器7监测的铜离子浓度进行控制,根据实际施镀的电流大小控制流向溶铜槽13镀液的比例,并根据实际铜离子的变化情况,调整镀液的流经溶铜槽13的比例;

[0053] 3) 当富氧的镀液进入溶铜槽13,镀液通过钛篮14底部的溢流孔27(溢流孔为1.5-2.5mm*10-20mm条形孔,空占比在30%以上,采用条形空的目的是防止铜球或铜角溶解后体积过小,从溢流孔中漏到溶铜槽内)进入钛篮14,钛篮14内装满了电解铜角或铜球(直径为25mm),富氧的镀液和电解铜发生的反应为:



[0057] 此时镀液的铜离子逐步升高(硫酸铜浓度逐步升高),三价铁离子浓度降低,二价铁离子浓度升高;

[0058] 当镀液溢满溶铜槽13内的钛篮14后,会溢流到溶铜槽溢流室25内,并通过溶铜槽排液管26回流到储液槽6内,实现对镀液铜离子的补充。

[0059] 另外,实际测试证明,硫酸亚铁浓度越高,溶铜速度越快,但电镀过程中允许使用的电流密度上限越小,容易造成铁离子的还原,另外,镀液流经溶铜槽的镀液量越多,溶铜速度越快;实际测试证明,这种溶铜方式,铜球的最大溶解效率可以达到3g/kg(实验证明随着电解铜球直径的缩小,铜球表面积的增大,溶铜速度会逐步提高),例如,如果铜球的装载量为800kg,每小时的溶解量为2400g,可以满足2020A的电流消耗的铜离子量。

[0060] 当铜离子浓度检测器7监测到铜离子浓度达到设定上限后,伺服阀门10会降低流经溶铜槽13的镀液量。当铜离子浓度检测器7监测到铜离子浓度达到设定下限后,伺服阀门10会提高流经溶铜槽13的镀液量,从而实现镀液中铜离子浓度的稳定。

[0061] 以上已将本发明做一详细说明,以上所述,仅为本发明之较佳实施例而已,当不能限定本发明实施范围,即凡依本申请范围所作均等变化与修饰,皆应仍属本发明涵盖范围内。

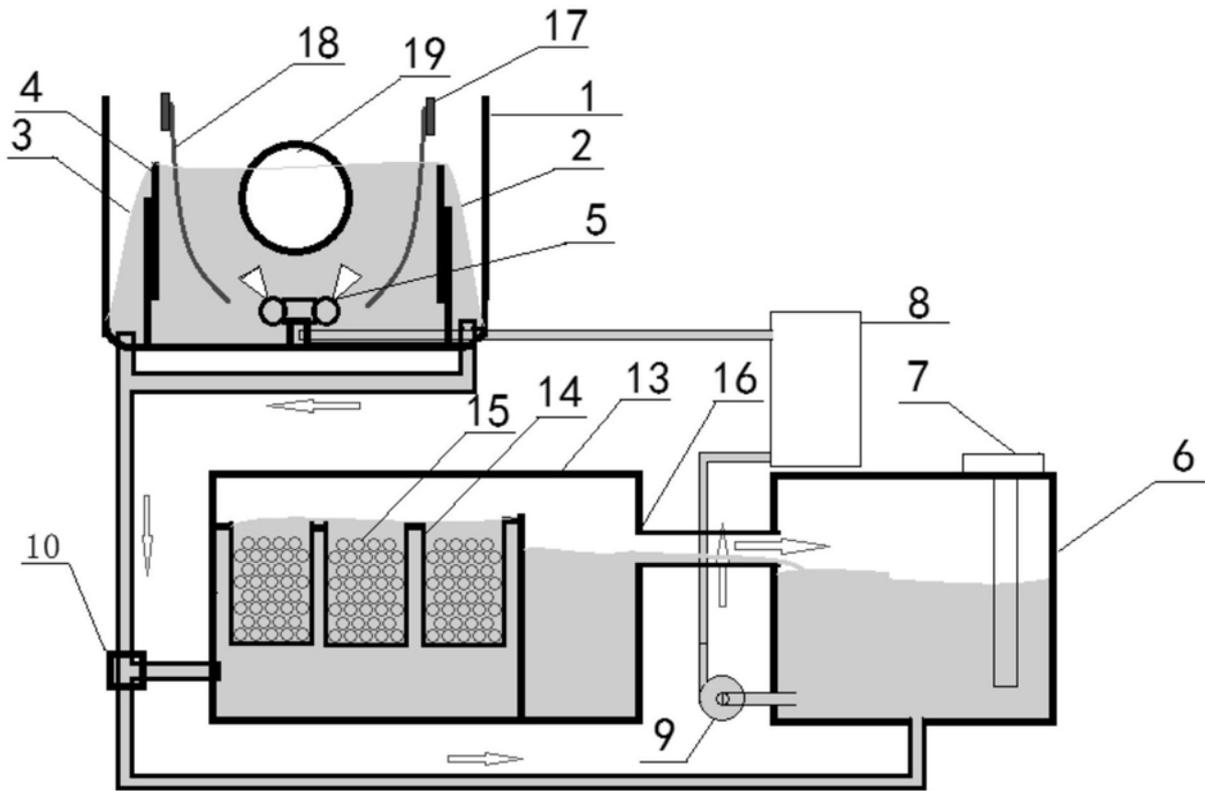


图1

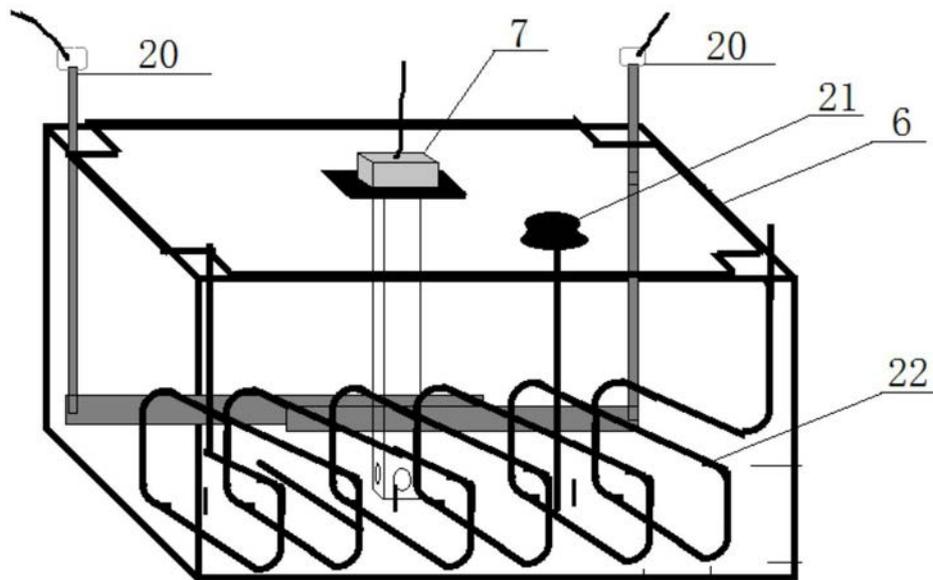


图2

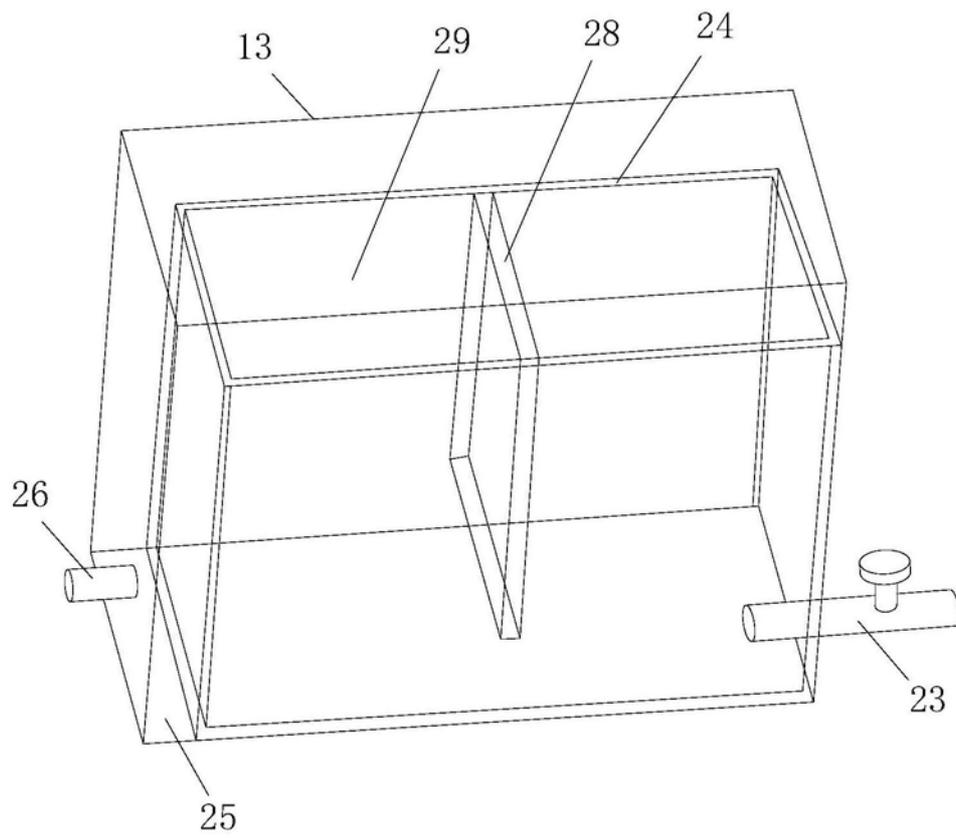


图3

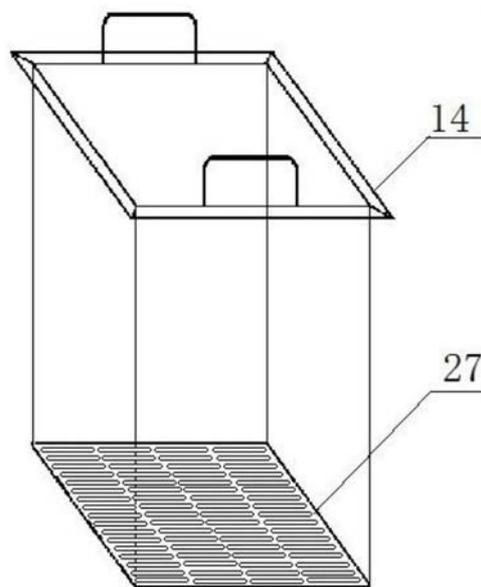


图4