



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102534705 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201210043514. 6

(22) 申请日 2012. 02. 24

(66) 本国优先权数据

201110046624. 3 2011. 02. 25 CN

(73) 专利权人 湖南大学

地址 410082 湖南省长沙市麓山南路 2 号

(72) 发明人 王玲玲 涂强 涂逸林 韦家谋 翟翔

(74) 专利代理机构 长沙正奇专利事务所有限责任公司 43113

代理人 马强

(51) Int. Cl.

C25D 3/40(2006. 01)

C23C 18/40(2006. 01)

(56) 对比文件

US 5454930 A, 1995. 10. 03, 全文.

US 20040152303 A1, 2004. 08. 05, 全文.

JP 2008266779 A, 2008. 11. 06, 全文.

CN 101654797 A, 2010. 02. 24, 全文.

黄晓莹等. SiC 颗粒表面化学镀铜的研究. 《表面技术》. 2008, 第 37 卷 (第 6 期), 第 41-43 页.

郑雅杰等. 酒石酸钾钠和 EDTA2Na 盐化学镀铜体系. 《中南大学学报自然科学版》. 2005, 第 36 卷 (第 6 期), 第 971-976 页.

审查员 危灿

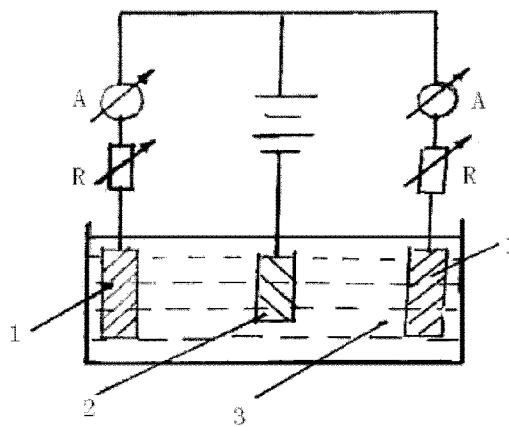
权利要求书1页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称

适用于印制板孔金属化的电化镀铜

(57) 摘要

本发明属化工技术领域,是针对印制板孔金属化的直接应用,提供了一种适用于印制板孔金属化的电化镀铜溶液和电化镀铜的方法。本发明的电化镀铜溶液每升溶液中包含溶质的质量为:硫酸铜 10g-15g, EDTANa₂40g-50g, 氢氧化钠 10g-20g, 2, 2- 联吡啶 0. 001g-0. 02g, 亚铁氰化钾 0. 05g-0. 1g, 甲醛 8g-10g, 导电剂 15g-25g, 致密剂 1g-8g, 稳定剂 5g-10g。电化镀铜方法具体步骤是:接通直流电源,以铜板作为阳极,电化镀样品作为阴极,阳极与阴极的面积比为 2-3 : 1,控制阴极电流密度为 0. 5-2A/dm²,控制 pH 值为 12-13,在 45-55℃ 的温度下,将电化镀样品在上述电化镀铜溶液中镀覆 25-35min。电化镀铜超越了单纯的化学镀铜,加强了镀铜层与绝缘基板的结合力和延伸率,还明显提高了镀覆速度,且节约成本。



1. 一种适用于印制板孔金属化的电化镀铜溶液,其特征是,每升该溶液中包含溶质的质量如下:

硫酸铜	10g-15g
EDTANa ₂	40g-50g
氢氧化钠	10g-20g
2,2-联吡啶	0.001g-0.02g
亚铁氰化钾	0.05g-0.15g
甲醛	8g-10g
导电剂	15g-25g
致密剂	1g-8g
稳定剂	5g-10g;

所述导电剂为氯化钠、硫酸钠、硫酸钙、氯化氨、碘化钾、溴化钾、碳酸钠或氯化钾;所述致密剂为硫酸镍、氯化镍、硫酸锌、氯化锡、氯化亚锡或硝酸银;所述稳定剂为甲醇、乙醇、丙醇或甘油。

2. 根据权利要求1所述的电化镀铜溶液,其特征是,每升该溶液中包含溶质的质量如下:

硫酸铜	10g-15g
EDTANa ₂	40g-50g
氢氧化钠	15g
2,2-联吡啶	0.01g
亚铁氰化钾	0.1g
甲醛	8g-10g
导电剂	20g
致密剂	4g
稳定剂	5g-10g。

3. 用权利要求1或2所述的电化镀铜溶液进行电化镀铜的方法,其特征是,具体步骤为:接通直流电源,以铜板作为阳极,电化镀样品作为阴极,阳极与阴极的面积比为2-3:1,控制阴极电流密度为0.5 A/dm²-2A/dm²,控制pH值为12-13,在45℃-55℃的温度下,将电化镀样品在上述电化镀铜溶液中镀覆25 min-35min,其中上述电化镀铜溶液中的稳定剂在镀覆2min-3min加入。

4. 根据权利要求3所述的电化镀铜的方法,其特征是,所述具体步骤为:接通直流电源,以铜板作为阳极,电化镀样品作为阴极,阳极与阴极的面积比为2:1,控制阴极电流密度为1A/dm²,控制pH值为12.5,在55℃的温度下,将电化镀样品在上述电化镀铜溶液中镀覆30min,其中上述电化镀铜溶液中的稳定剂在镀覆2min时加入。

5. 根据权利要求3或4所述的电化镀铜的方法,其特征是,用恒温磁力搅拌器搅拌上述电化镀铜溶液。

适用于印制板孔金属化的电化镀铜

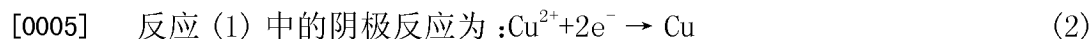
技术领域

[0001] 本发明属化工领域,应用于印制板的“孔金属化”,是印制板行业的一项重大技术革新。另外在塑料、陶瓷等基体上的电镀,应用也很广泛。

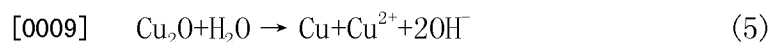
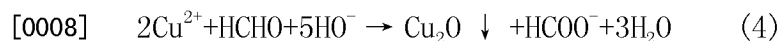
技术背景

[0002] 在印制板的制造中,对化学镀铜性能的主要要求是镀铜层的结合力和韧性。因为印制板制成后,还要焊接各种元件,使用时会发热,而铜与层压板的膨胀系数差别较大,分别是 $0.68 \times 10^5/度$ 和 $12.8 \times 10^5/度$,相差 18.8 倍,若结合力和延伸率不好,当焊接元件时,受到热冲击,化学镀铜层与层压板之间就会产生很大的内应力,致使化学镀铜层与层压板之间分离或断裂。化学镀铜层的韧性也是主要的性能指标,要求镀铜层的延伸率必须 $\geq 15\%$,我们已知化学镀铜层的延伸率为 4-7%,电镀铜层延伸率为 15-25%,可见化学镀铜层的延伸率根本不达标。因此,印制板受到热冲击或振动等情况下,化学镀铜层容易断裂并与层压板分离,这是长期未能解决的致命伤。

[0003] 另外我们从化学镀铜液中的化学反应,也可判断化学镀铜层夹杂,延伸率不好。化学镀铜液中的自催化反应 (Pa^0 催化):



[0007] 除了上述反应外,还进行如下的有害副反应,它们导致镀液不稳定和镀层质量恶化:



[0010] 反应 (4) 为液相中的化学氧化还原反应,它所形成的 Cu_2O 在碱性溶液中会发生歧化反应而形成金属铜。 Cu_2O 和 Cu 分散在镀液中,成为镀液自发分解的催化中心,这是造成镀液不稳定的根本原因。 Cu_2O 还可夹杂于化学镀铜层中而影响镀层韧性。反应 (4) 是难以避免的,这种影响必然存在。根据《刚性印制电路》梁瑞林编著,通过化学镀铜而形成的铜箔的延展性比电解铜箔和电镀铜箔的延展性差得多。

发明内容

[0011] 针对现有技术中化学镀铜铜层疏松,结合力和延伸率不好等缺陷,本发明提供了一种适用于印制板孔金属化的电化镀铜溶液和用该溶液进行电化镀铜的方法,该方法将电镀铜和化学镀铜结合,是针对印制板孔金属化的直接应用,加强了镀铜层与绝缘基板的结合力,也改善延伸率,并且明显提高了镀覆速度。

[0012] 本发明的一种适用于印制板孔金属化的电化镀铜溶液,每升该溶液中包含溶质的质量如下:

[0013]

硫酸铜	10g-15g
EDTANa ₂	40g-50g
氢氧化钠	10g-20g
2,2-联吡啶	0.001g-0.02g
亚铁氰化钾	0.05g-0.15g
甲醛	8g-10g
导电剂	15g-25g
致密剂	1g-8g
稳定剂	5g-10g。

[0014] 每升该溶液中包含溶质的质量优选如下：

[0015]

硫酸铜	10g-15g
EDTANa ₂	40g-50g
氢氧化钠	15g
2,2-联吡啶	0.01g
亚铁氰化钾	0.1g
甲醛	8g-10g
导电剂	20g
致密剂	4g
稳定剂	5g-10g。

[0016] 所述的导电剂为氯化钠、硫酸钠、硫酸钙、氯化氨、碘化钾、溴化钾、碳酸钠或氯化钾。

[0017] 所述的致密剂为硫酸镍、硫酸锌、氯化锡、氯化镍、氯化亚锡或硝酸银；

[0018] 所述的稳定剂为甲醇、乙醇、丙醇或甘油。

[0019] 在电化镀铜溶液中加入导电剂和致密剂可增加镀铜层与绝缘基板的致密性、结合力和镀覆速度。稳定剂在反应 2 分钟后加入,可以使化学镀铜的速度变慢,突显电镀铜。

[0020] 用上述电化镀铜溶液进行电化镀铜的方法,具体步骤为:接通直流电源,以铜板作为阳极,电化镀样品作为阴极,阳极与阴极的面积比为 2-3 : 1,控制阴极电流密度为 0.5A/dm²-2A/dm²,控制 pH 值为 12-13,在 45℃ -55℃ 的温度下,将电化镀样品在上述电化镀铜溶液中镀覆 25min-35min,其中上述电化镀铜溶液中的稳定剂在镀覆 2min-3min 加入。本发明的电化镀铜装置示意图如图 7 所示。

[0021] 所述具体步骤优选为:接通直流电源,以铜板作为阳极,电化镀样品作为阴极,阳极与阴极的面积比为 2 : 1,控制阴极电流密度为 1A/dm²,控制 pH 值为 12.5,在 55℃ 的温度下,将电化镀样品在上述电化镀铜溶液中镀覆 30min,其中上述电化镀铜溶液中的稳定剂

在镀覆 2min 时加入。

[0022] 优选用恒温磁力搅拌器搅拌上述电化镀铜溶液。用恒温磁力搅拌器搅拌电化镀铜溶液能明显提高电化镀的镀覆速度。

[0023] 本发明所述铜板为纯度为 99.99% 以上的纯铜板, 含磷 0.02% -0.06% 之间。

[0024] 本发明的优势在于:

[0025] 1. 电化镀铜的镀铜溶液配方独特, 加入了导电剂、致密剂和稳定剂。

[0026] 2. 电化镀铜是化学镀铜镀覆速度的 5 倍, 孔化后可以省去预镀铜, 节约成本。

[0027] 3. 电化镀铜所得镀层的 20% 是化学镀铜, 80% 是电镀铜, 改变了镀层的金相结构, 电化镀铜金相结构较致密, 颗粒中, 镀层分布较均匀, 改善了镀层的致密性和延伸率。

[0028] 4. 电化镀铜提高了镀层与基板的结合力, 电化镀铜较化学镀铜大 $26.9\text{kg}/\text{cm}^2$ 。

附图说明

[0029] 图 1 为用型号 MM-6 的卧式金相显微镜观察的电镀铜层纵向剖面 800 倍金相结构图, 镀层结晶最致密, 颗粒小, 分布均匀。

[0030] 图 2 为用型号 MM-6 的卧式金相显微镜观察的化学镀铜层纵向剖面 800 倍金相结构图, 镀层结晶疏松, 颗粒大, 镀层最薄。

[0031] 图 3 为用型号 MM-6 的卧式金相显微镜观察的电化镀铜层纵向剖面 800 倍金相结构图, 镀层结晶较致密, 颗粒中, 空隙多。

[0032] 图 4 为用日立 s-4800 扫描电子显微镜观察的电镀铜层纵向剖面图, 镀层结晶最致密镀层分布均匀。

[0033] 图 5 为用日立 s-4800 扫描电子显微镜观察的化学镀铜层纵向剖面图, 镀层结晶疏松, 镀层分布不均匀。

[0034] 图 6 为用日立 s-4800 扫描电子显微镜观察的电化镀铜层纵向剖面图, 镀层结晶较致密镀层分布较均匀。

[0035] 图 7 为本发明的电化镀铜装置示意图, 其中 A 为电流表, R 为可调电阻, 1 为阳极, 2 为阴极, 3 为电化镀铜溶液。

具体实施方式

[0036] 为了更好的理解本发明, 下面结合实施例对本发明做进一步地详细说明, 但是本发明要求保护的范围并不局限于实施例表示的范围。我们进行了大量的实验研究, 在此仅列出其中的几批具有代表性的实验, 及其效果对比实验。本发明所用的各种镀铜溶液均为用水配制成的溶液。

[0037] 实施例 1

[0038] 电化镀铜与化学镀铜和电镀铜的效果对比实验

[0039] 1. 各种镀铜溶液的配方和工艺条件

[0040] (1) 电化镀铜液配方及工艺条件:

[0041]

硫酸铜	15g/L
EDTANa ₂	50 g/L
氢氧化钠	15 g/L
2,2-联吡啶	0.01 g/L
亚铁氰化钾	0.1 g/L
甲醛	8-10 g/L
氯化钾	20 g/L

[0042]

硝酸锌	4g/L
甘油（反应 2 分钟时加入）	5-10g/L

[0043] 工艺条件如下：

[0044] 电源为直流稳压电源，以纯铜板作为阳极（纯铜板纯度为 99.99% 以上，含磷量 0.02% -0.06% 之间），以电化镀样品作为阴极，阳极与阴极的面积比为 2 : 1，阴极电流密度 1A/dm²，温度为 55℃，pH 值为 12.5，时间为 30 分钟，电磁搅拌。

[0045] (2) 化学镀铜液配方及工艺条件

[0046]

硫酸铜	15 g/L
EDTANa ₂	50 g/L
氢氧化钠	15 g/L
2,2-联吡啶	0.01 g/L
亚铁氰化钾	0.1 g/L
甲醛	10g/L
温度	55 摄氏度
时间	30 分钟

电磁搅拌。

[0047] (3) 电镀铜液配方及工艺条件（长期使用）

[0048]

硫酸铜	200 g/L
硫酸	50ml/L
温度	室温（20-25℃）
时间	28 分钟

[0049] 工艺条件如下：

[0050] 电源为直流稳压电源，以纯铜板作为阳极（纯铜板纯度为 99.99% 以上，含磷量 0.02% -0.06% 之间），以电镀样品作为阴极，阳极与阴极的面积比为 2 : 1，阴极电流密度

1A/dm²,温度为 20℃ -25℃,时间为 30 分钟,电磁搅拌。

[0051] 2. 实验室的实施方案

[0052] 根据电镀铜、化学镀铜、电化镀铜三种不同工艺比较：

[0053] ①电化镀铜与化学镀铜的镀覆速度；

[0054] ②三种不同工艺的镀铜层与基板（环氧树脂）的结合力。

[0055] 首先要获取三种不同工艺镀铜层的试样：成形 20×20×2mm 环氧树脂的样品 6 片，分别用于电镀铜、化学镀铜、电化镀铜各 2 片。用洗衣粉 50 摄氏度除油、用 N0180 氧化铝耐水砂纸蘸去污粉打磨样品板，提高镀层的结合力，水冲洗干净后电风吹干、称重（得镀前重量）。然后敏化——胶体钯——解胶（现有常规步骤）。

[0056] 具体处理步骤：

[0057] (1) 电化镀铜：按照配方配制电化镀铜溶液（甲醛和稳定剂暂不加入），将温度恒定在 55℃，倒入甲醛，接通电源，将电化镀样品连接在电源负极，带电插入电化镀铜溶液，逐步加大阴极电流密度，由 0.5A/dm² 至 1A/dm²，最后控制阴极电流密度为 1A/dm²。可以看到有氢气泡产生，此时为引发化学镀铜（使绝缘板上覆盖铜），引发时间为 5-6 秒，很快样品表面完全被铜覆盖，覆盖时间为 20-30 秒。样品表面一旦导电，电镀铜立刻开始，此时电镀铜和化学镀铜同时进行，反应 2min 时加入稳定剂，使化学镀铜的速度变慢，突显电镀铜，镀覆 30min 后，取出，水冲洗、吹干，称重，得到电化镀铜样品镀后重量增加值。

[0058] (2) 化学镀铜：在化学镀铜的条件下，将 2 片化学镀样品在化学镀铜溶液中镀覆 30 分钟后取出，（在化学镀铜的过程中，同样可以看到有氢气泡产生，引发时间为 5-6 秒，覆盖时间为 20-30 秒）水冲洗、吹干、称重，得到化学镀铜样品镀后重量增加值。

[0059] (3) 电镀铜：因为样品为环氧树脂板，必须在化学镀铜溶液中镀覆 2min，使表面有一层铜，取出，水冲洗、吹干。然后在电镀铜条件下，将 2 片电镀样品在电镀铜溶液中镀覆 28 分钟后取出，水冲洗、吹干、称重，得到电镀铜样品镀后重量增加值。

[0060] 说明：电镀铜是室温磁力搅拌，而化学镀、电化镀是 55℃，我们使用 85-2 型恒温磁力搅拌器，它能明显提高电化镀镀覆速度，磁力搅拌器对化学镀铜和电镀铜均无明显作用。

[0061] 根据镀后重量的增加值，可以计算出镀层平均厚度和镀覆速度，见表二。样品板可以用来做拉力实验，用电子万能材料试验机可测出镀铜层与环氧树脂板的结合力。

[0062] 3. 在湖大物理学院实验室取得如下成果：

[0063] (1) 电化镀铜镀覆速度已达 22-22.5 μm/h，测试数据见表一，根据电子部北京 15 所王志明研究员介绍他们的化学镀铜沉积速度 4-6 μm/h，如果不采用特殊手段（指电化镀铜），我们的化学镀铜接近这个水平。如果在印制板的孔金属化过程中，用电化镀铜取代化学镀铜，电化镀铜是化学镀铜镀覆速度的 5 倍，重量增加值也为 5 倍，孔化之后可以省去预镀铜。

[0064] 由于电化镀铜是化学镀和电镀同时进行的镀膜方法，在无特殊手段的情况下，化学镀铜基本是一个常数，即 4-6 μm/h，因此我们同批次的电化镀铜重量增加值减去化学镀铜重量增加值，即是电镀铜的重量增加值，因此 5 倍意味着所得镀层的 20% 是化学镀铜，80% 是电镀铜，电镀铜占主导地位，势必改变镀层的金相结构，不再是单纯化学镀铜的疏松层，而是以电镀铜为主的致密层，而且电镀铜的延伸率也明显地优于化学镀铜，因此电化镀铜的延伸率也有改善。

[0065] (2) 镀铜层与绝缘基板的结合力：电化镀大于化学镀，这是一个总体趋势，测试数据见表 3。

[0066] 中科院计算所马淑兰介绍现有工艺中化学镀铜层与基体铜结合力为 15-30kg/cm²

[0067] 我们的实验是镀铜层与环氧树脂板的结合力。根据 2010 年 7 月 20 日的实验样品测得的拉力数值：电化镀 (406.3) > 电镀 (402.1) > 化学镀 (298.9)，可以算出结合力（结合力=拉力/面积）为：

[0068]

$$\text{电化镀} = \frac{406.3\text{kg}}{4\text{cm}^2} = 101.6 \text{ kg/cm}^2$$

[0069]

$$\text{化学镀} = \frac{298.9\text{kg}}{4\text{cm}^2} = 74.7 \text{ kg/cm}^2$$

[0070] 可见，电化镀较化学镀大 26.9kg/cm²。

[0071] 附：拉力试验使用的大精仪是湖南大学力学院的电子万能材料试验机，型号 CMT-7105，单价：15.6 万元，国别与公司：中国珠海三思实验机有限公司。

[0072] (3) 三种不同工艺镀铜层金相结构比较

[0073] 用型号 MM-6 的卧式金相显微镜观察的电镀铜层纵向剖面 800 倍金相结构图，见图 1，镀层结晶最致密，颗粒小，分布均匀。

[0074] 用型号 MM-6 的卧式金相显微镜观察的化学镀铜层纵向剖面 800 倍金相结构图，见图 2，镀层结晶疏松，颗粒大，镀层最薄。

[0075] 用型号 MM-6 的卧式金相显微镜观察的电化镀铜层纵向剖面 800 倍金相结构图，见图 3，镀层结晶较致密，颗粒中，空隙多。

[0076] 用日立 s-4800 扫描电子显微镜观察的电镀铜层纵向剖面图，见图 4，镀层结晶最致密镀层分布均匀。

[0077] 用日立 s-4800 扫描电子显微镜观察的化学镀铜层纵向剖面图，见图 5，镀层结晶疏松，镀层分布不均匀。

[0078] 用日立 s-4800 扫描电子显微镜观察的电化镀铜层纵向剖面图，见图 6，镀层结晶较致密镀层分布较均匀。

[0079] 结论：

[0080] 电镀铜层最致密，颗粒小，镀层分布均匀

[0081] 化学镀：最疏松，颗粒大，镀层分布不均匀

[0082] 电化镀：较致密，颗粒中，镀层分布较均匀

[0083] (4) 镀层弯折试验

[0084] 由于湖南大学没有镀层延伸率的测试设备，只能进行镀层弯折试验：

[0085] 电镀铜 弯折次数 14 次

[0086] 化学镀铜 弯折次数 7 次

[0087] 电化镀铜 弯折次数 12 次

[0088] 根据北京电子部 15 所王志明研究员介绍化学镀铜弯折次数为 3-4 次

[0089] 可见电化镀的弯折次数超过化学镀，说明电化镀对镀层的延伸率有改善。

[0090] 2009. 6. 27-7. 26 日所做的 10 次实验使用 85-2 数显恒温磁力搅拌器，温度控制较

为平稳。为此将电镀、化学镀、电化镀、进行了比较,电镀是室温磁搅拌,化学镀、电化镀是恒温 55 摄氏度磁搅拌,时间均为 30 分钟。我们抽取三组代表性的数据列在表一里。

[0091] 表一:镀铜速度实验数据比较

[0092]

实验时间	实验条件	重量增加值 (g)	镀覆速度之比
2009.6.30 第 111 批次	电镀	0.0897	电化镀是化学镀的 5.41 倍
	化学镀	0.0210	

[0093]

	电化镀	0.1136	
2009.7.9 第 115 批次	电镀	0.0835	电化镀是化学镀的 4.64 倍
	化学镀	0.0202	
	电化镀	0.0938	
2009.7.26 第 119 批次	电镀	0.0845	电化镀是化学镀的 4.59 倍
	化学镀	0.0224	
	电化镀	0.1028	

[0094] 根据 2009. 6. 27-7. 26 所做的 10 次实验,统计出:电镀重量增加均值为 0. 08952g/次,化学镀重量增加均值 0. 01952g/ 次,电化镀重量增加均值 0. 09656g/ 次。

[0095]

$$\text{镀层平均厚度} (\mu\text{m}) = \frac{\text{镀层重量增加均值}}{\text{铜密度} \cdot \text{镀覆面积}} = \frac{\text{镀层重量增加均值}}{8.93 \cdot 2 \times 2 \times 2 + 2 \times 0.2 \times 4} \times 10^4 =$$

[0096]

$$\frac{\text{镀层重量增加均值}}{85.728} \times 10^4。$$

[0097] 根据镀层重量增加值,可以计算出镀层平均厚度和镀覆速度,见表二:

[0098] 表二计算得出的镀层平均厚度和镀覆速度

[0099]

镀覆种类	镀层平均厚度 (μ m)	镀覆速度 (μ m/h)
电镀	10. 442	20. 884
化学镀	2. 276	4. 552
电化镀	11. 263	22. 526

[0100] 电化镀与化学镀的平均镀覆速度之比是 4. 95.

[0101] 用同批次的 10 组样品做结合力测试,表三中列出了具有代表性的三组实验数据:

[0102] 表三结合力测试实验数据

[0103]

实验时间 批次	实验条件	重量增加值 (g)	拉力	拉力结论
2009.6.30 第 111 批次	电镀	0.0897	321.2	电化镀 > 电镀 > 化学镀
	化学镀	0.0210	279.3	
	电化镀	0.1136	338.6	
2009.7.9 第 115 批次	电镀	0.0835	514.0	电镀 > 电化镀 > 化学镀
	化学镀	0.0202	314.9	
	电化镀	0.0938	344.9	
2009.7.26 第 119 批次	电镀	0.0845	360.7	电镀 > 电化镀 > 化学镀
	化学镀	0.0224	168.7	
	电化镀	0.1028	330.8	

[0104] 通过上述十次拉力大小的比较,统计得出:

[0105] 结论:镀铜层与绝缘基板的结合力,其总体趋势是:电镀 > 电化镀 > 化学镀。

[0106] 实施例 2

[0107] 电化镀铜液配方:

[0108]

硫酸铜	11g/L
EDTANa ₂	42 g/L
氢氧化钠	15g/L
2,2-联吡啶	0.008 g/L
亚铁氰化钾	0.08 g/L
甲醛	10g/L
硫酸钠	15 g/L
硝酸银	8g/L
甲醇	10g/L

[0109] 方法:接通直流电源,以铜板作为阳极,电化镀样品作为阴极,阳极与阴极的面积比为 2 : 1,控制阴极电流密度为 1A/dm²,控制 pH 值为 12.5,在 45℃ 的温度下,将电化镀样品在电化镀铜溶液中镀覆 35min,其中甲醇反应 2 分钟时加入。

[0110] 其可达到实施例 1 的效果。

[0111] 实施例 3

[0112] 电化镀铜液配方：

[0113]

硫酸铜 15g/L

[0114]

EDTANa₂ 45 g/L

氢氧化钠 15 g/L

2.2-联吡啶 0.015 g/L

亚铁氰化钾 0.1g/L

甲醛 8g/L

氯化钠 20 g/L

氯化亚锡 4g/L

丙醇 5g/L

[0115] 方法：接通直流电源，以铜板作为阳极，电化镀样品作为阴极，阳极与阴极的面积比为 2：1，控制阴极电流密度为 1.5A/dm²，控制 pH 值为 12.5，在 50℃ 的温度下，将电化镀样品在电化镀铜溶液中镀覆 30min，其中丙醇反应 2 分钟时加入。

[0116] 其可达到实施例 1 的效果。

[0117] 实施例 4

[0118] 电化镀铜液配方：

[0119]

硫酸铜 13g/L

EDTANa₂ 50 g/L

氢氧化钠 15 g/L

2.2-联吡啶 0.02g/L

亚铁氰化钾 0.15g/L

甲醛 9g/L

氯化钾 25 g/L

硫酸锡 2g/L

乙醇 8g/L

[0120] 方法：接通直流电源，以铜板作为阳极，电化镀样品作为阴极，阳极与阴极的面积比为 2：1，控制阴极电流密度为 2A/dm²，控制 pH 值为 12.5，在 55℃ 的温度下，将电化镀样品在电化镀铜溶液中镀覆 25min，其中乙醇反应 2 分钟时加入。

[0121] 其可达到实施例 1 的效果。

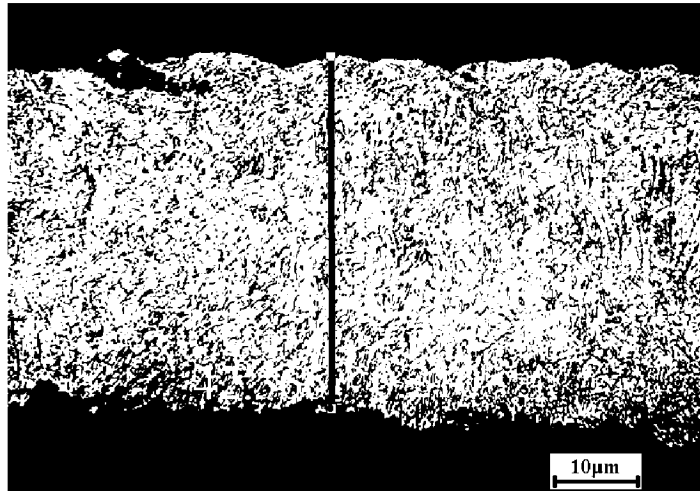


图 1

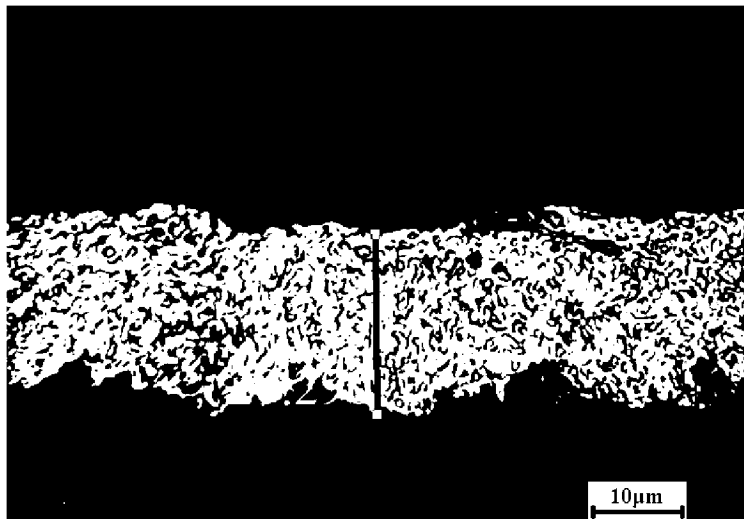


图 2

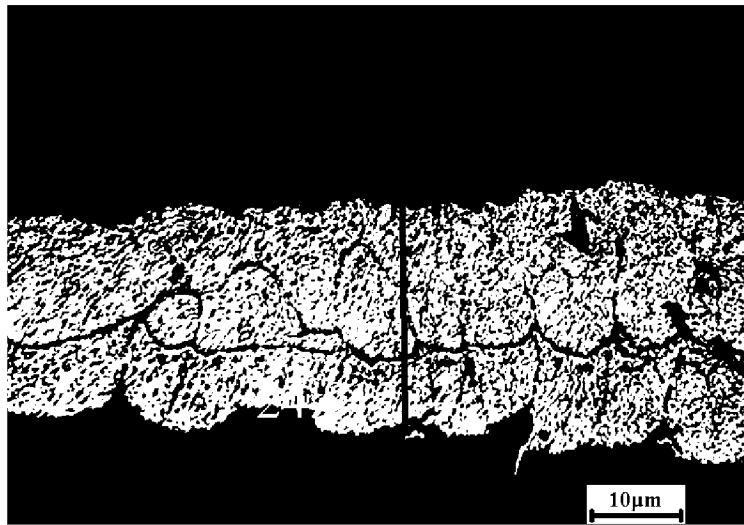


图 3

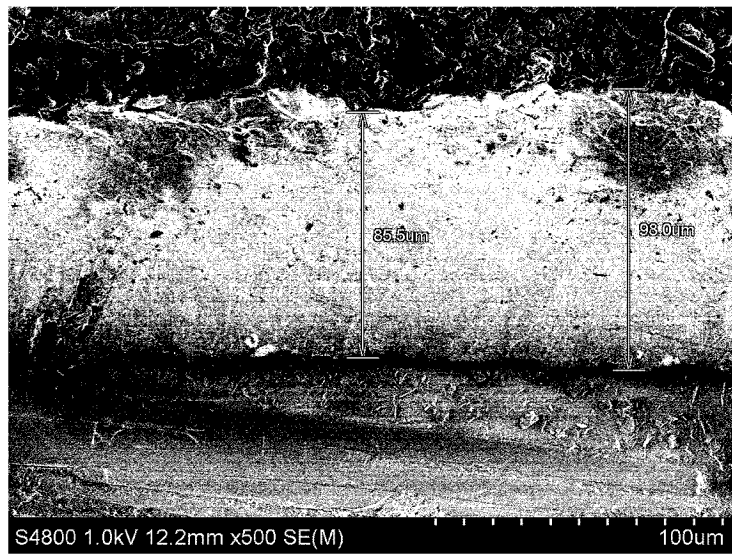


图 4

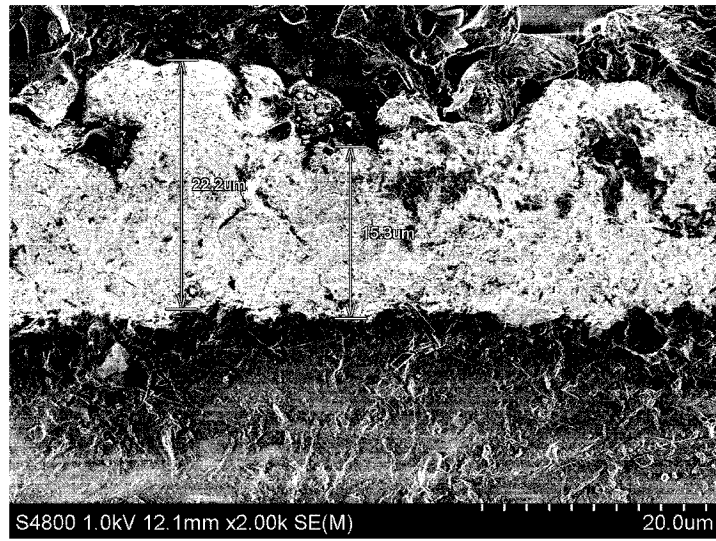


图 5

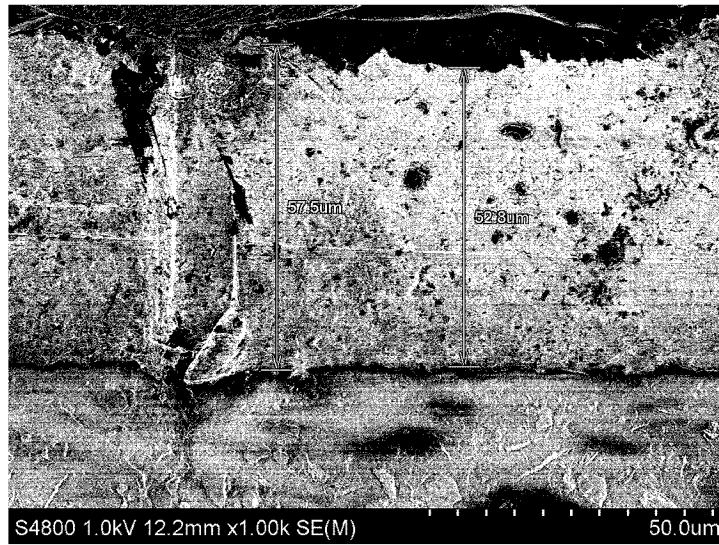


图 6

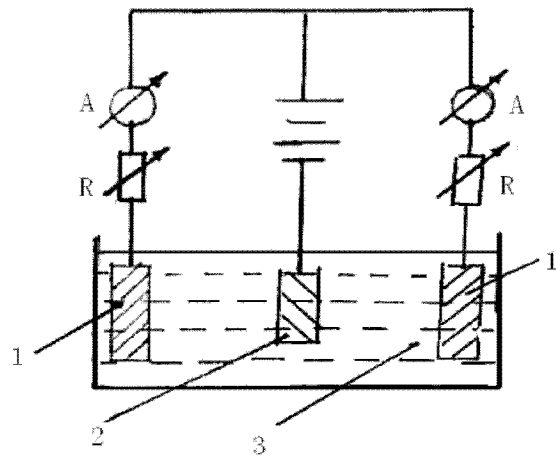


图 7