

工艺研究

PP 塑料化学镀铜的工艺研究

王喜然^{1,2}, 张英伟¹

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471003;

2. 河南省有色金属材料科学与工程重点实验室, 洛阳 471003)

[摘要] 采用配方为硫酸铜 3 g/L、酒石酸钾钠 25 g/L、甲醛(质量分数为 36%~40%)10 g/L、氢氧化钠 7 g/L 的镀液,通过考察施镀温度、镀液 pH 值、施镀时间对镀速的影响,确定了最优工艺参数,并在优化的工艺条件下制备镀层,用扫描电镜和能谱仪对镀层的形貌及成分进行了分析。结果表明:最佳工艺是镀液温度 50 ℃,pH=12,施镀时间 45~50 min;采用此优化工艺条件制备的镀层,表观光亮、均匀,与基体结合力好,成分为单一的铜。

[关键词] 化学镀铜; PP 塑料; 工艺; 沉积速率

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)05-0077-03

Investigation of Process for Electroless-Cu-plating on PP Plastic

WANG Xi-ran^{1,2}, ZHANG Ying-wei¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science & Technology, Luoyang 471003, China;

2. Henan Key Laboratory of Non-ferrous Metal Materials Science and Processing, Luoyang 471003, China)

[Abstract] With the bath formula (CuSO_4 3 g/L, methanal 10 g/L, potassium sodium tartrate 25 g/L and NaOH 7 g/L), the influences of the temperature, pH value and plating time on the plating copper quality were discussed. The optimal process parameters were determined and the coating was obtained under the excellent conditions. The surface morphology and components of the coating were studied by SEM and EDS. The results show that the optimum operating condition is temperature being 50 ℃, the optimum pH value being 12 and plating time being 45~50 min. The deposits obtained under the optimal technical conditions is smooth, uniformity and has the better adhesion between the deposits and the substrate. The analyses of energy disperse X-ray indicate that the single content is copper in the deposits.

[Key words] electroless copper plating; polypropylene; process; deposition rate

塑料表面金属化可使塑料既保持自身特点,又具有金属的装饰性、导电性、导磁性和可焊性,且表面机械强度更高,寿命更长^[1-3],因此广泛应用于汽车、建筑装饰、电子工业及家庭用品等领域。其中,塑料化学镀铜以其良好的装饰性、延展性、导热性和导电性及化学镀所特有的无边缘效应^[4-10],也得到了广泛应用。随着现代工业,尤其是高新技术的飞速发展,人们对塑料化学镀铜工艺提出了更高的要求,需要发展和应用可靠、先进的塑料化学镀技术,生产高品质的表面金属化塑料制品。因此,更多与化学镀相关的研究课题得以提出,包括不同化学镀铜体系的反应过程、催化原理

和工艺条件等,这对于提高镀液稳定性、提高沉积速率、获得良好镀层、降低生产成本、减少环境污染等都具有重要意义。

文中以 PP 塑料为基体,拟通过考察温度、pH 值、施镀时间对塑料化学镀铜的影响,优化出相对较好的工艺条件,以期对实际生产提供参考。

1 实验

1.1 化学镀铜工艺

所用基材为 3 cm×2 cm 的 PP 塑料片,在其表面

[收稿日期] 2010-05-31; **[修回日期]** 2010-07-27

[基金项目] 河南科技大学青年科学研究基金(2007QN007)

[作者简介] 王喜然(1978—),女,河南洛阳人,硕士,讲师,主要研究方向为表面工程、离子液体应用。

进行化学镀铜的工艺流程为:塑料件→去应力→碱性除油→水洗→粗化→水洗→中和还原→水洗→活化和敏化→解胶→水洗→化学镀铜。实验中,用电热恒温鼓风干燥箱烘干实验所用玻璃仪器,用恒温水浴锅控制各步所用溶液的温度。各步骤的具体操作参数如下。

1) 碱性除油。溶液成分为:氢氧化钠 60 g/L,碳酸钠 15 g/L,洗衣粉 415 g/L。温度 65 ℃,时间 5 min。

2) 粗化。溶液成分为:三氧化铬 400 g/L,硫酸 380 g/L。温度 80 ℃,时间 20~25 min。

3) 中和。室温下,将样品在 50~100 g/L 的 NaOH 溶液中浸泡大约 2 min。

4) 活化及敏化。溶液成分为:氯化钯 0.1 g/L,氯化亚锡 10 g/L,37%(质量分数)盐酸 100 mL,去离子水 200 mL。处理时间为 30 min。

5) 解胶。将样品浸入在 30 ℃的 NaOH 溶液(NaOH 为 40 g/L)中浸泡 1~2 min。

6) 化学镀铜。镀液配方为:硫酸铜 3 g/L,酒石酸钾钠 25 g/L,甲醛(质量分数为 36%~40%)10 g/L,氢氧化钠 7 g/L,自制添加剂适量。前期研究工作发现,镀液温度低于 40 ℃时,镀速小,且镀层发暗;镀液温度高于 60 ℃时,镀液中会出现大量红色粉末,铜难以在基体上沉积。故初步确定施镀温度在 40~60 ℃之间。同时发现,pH 值低于 11 时,甲醛几乎没有还原能力,无法施镀;pH 值大于 13 时,镀液稳定性大大降低,有大量红色粉状物析出,严重影响施镀。所以初步确定镀液 pH 值在 11~13 之间(实验中用酸度计测量镀液 pH 值)。此外,施镀时间过短或过长,镀层质量均很差,所以初步确定施镀时间分别为 30,40,50,60 min。

以上具体操作中所用的化学试剂均为分析纯。

1.2 分析手段

1) 沉积速率。镀层的沉积速率 $v(\mu\text{m}/\text{h})$ 根据下式计算:

$$v = \frac{(m_2 - m_1) \times 10^4}{\rho \cdot S_1 \cdot t} \quad (1)$$

式中: m_1 和 m_2 分别为试样施镀前后的质量(g),由电子天平测得; $\rho = 8.9 \text{ g}/\text{cm}^3$,为镀层密度; S_1 为试样浸镀面积, cm^2 ; t 为施镀时间,h。

2) 用 JSM-5610LV 扫描电镜观察铜沉积层的形貌,并用自带能谱仪分析铜沉积层的化学成分。

3) 结合力测试。采用划格实验,在镀铜试样的表面用小刀划若干个 $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的正方形,一段时间后,观察是否有卷边现象。

2 结果与分析

2.1 镀液 pH 值对沉积速率的影响

控制镀液温度分别为 40,50,60 ℃,在不同 pH 值条件下进行化学镀铜,得到各温度下镀层的沉积速率与镀液 pH 值的关系,见图 1。

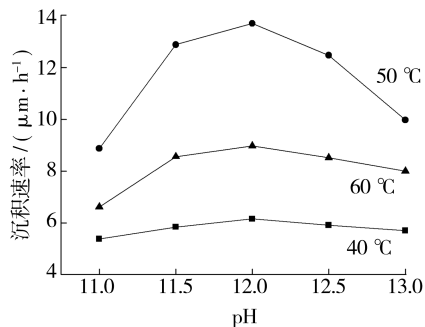


图 1 pH 值与镀层沉积速率的关系

Fig. 1 The pH value vs the plating deposition rate

由图 1 可见,在镀液 pH 值为 11~13 的范围内,随着 pH 值的升高,沉积速率先增大、后减小,pH 值约为 12 时,沉积速率达最大值。化学镀铜的总反应如下:



当 $\text{pH} > 11$ 时,甲醛的还原电位 E^\ominus 可由(3)式^[11]得出:

$$E^\ominus = +0.32 - 0.12\text{pH} \quad (3)$$

根据(3)式,随着 pH 值的升高,甲醛的还原电位随之降低,因此反应式(2)的反应速率增大,铜的沉积加快。但是,甲醛在碱性溶液中不仅能把二价铜还原成金属铜,还能把它还原成一价铜,从而导致生成 CuOH 、 Cu_2O 、铜粉(由一价铜歧化生成)等的副反应发生,在铜的沉积速率增大的同时,副产物生成的反应速率也在增大。若 pH 值过大,则溶液内部沉积速率过大,容易造成 Cu^{2+} 浓度过低,副反应物增多,镀液的不稳定程度加剧,使得还原铜离子的反应受抑制;同时,铜的溶解加剧也会导致沉积速率降低。因此,pH 值应控制在 12。

2.2 温度对沉积速率的影响

控制镀液 pH 值分别为 11,12,13,在不同温度下进行化学镀铜,得到各 pH 值条件下镀层的沉积速率与温度的关系,见图 2。

由图 2 可以看出,在 40~60 ℃的实验温度范围内,温度对沉积速率的影响也是先增加、后减小,在 50 ℃时, $v_{\text{沉积}}$ 出现最高值。依据碰撞理论,离子的有效碰

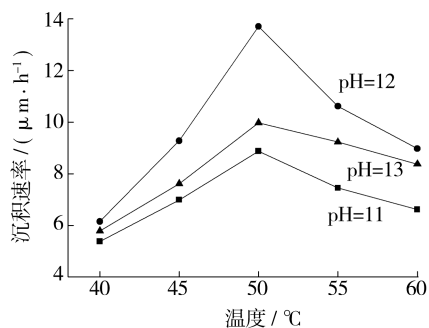


图 2 温度与镀层沉积速率的关系

Fig. 2 The temperature vs the plating deposition rate

撞占总碰撞的分数 q 可由(4)式表示:

$$q = \exp\left(-\frac{\epsilon_c}{k_B T}\right) \quad (4)$$

式中, ϵ_c 为反应临界能; k_B 为 Boltzmann 常数。离子的有效碰撞占总碰撞的分数随着温度 T 的升高而增大, 因而反应(2)的反应速率常数也随之增大, 镀层沉积速率加快。但温度过高, 铜离子的自催化作用加强, 生成氧化亚铜、铜粉的副反应也随之加快, 得到的镀层疏松、粗糙、颜色暗沉, 且镀液稳定性变差。实验中发现, 在 50 °C 施镀时, 所得镀层致密、光亮, 与基体结合力良好。因此, 温度应控制在 50 °C。

2.3 时间对沉积速率的影响

在温度为 50 °C, pH=12 的条件下, 施镀不同的时间, 计算出镀层的沉积速率, 并作时间与镀层沉积速率的关系曲线, 见图 3。从图 3 可见, 化学镀铜的沉积速度随施镀时间的延长而降低。

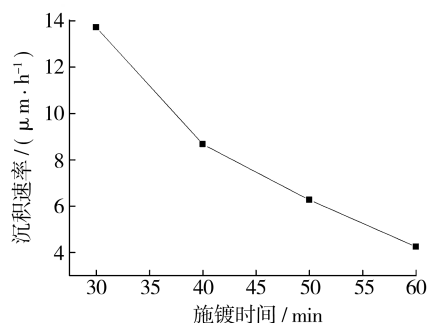


图 3 镀层沉积速率与施镀时间的关系

Fig. 3 The plating time vs the plating deposition rate

在施镀初期, 活化的基体催化活性中心较多, 反应物浓度大, 故沉积速率高。随着施镀时间的延长, 溶液中 Cu^{2+} 和甲醛的浓度不断下降, 导致反应(3)的反应速率减慢; 同时, 随着镀层的增厚, 铜原子的自催化活性会随之降低, 也导致镀速下降。实验中发现, 施镀时间短, 则镀层薄, 颜色暗淡; 施镀时间过长, 镀液易发生分解, 会导致镀层质量下降; 施镀时间为 45~50 min 时, 镀层外观红亮, 表面光滑, 附着力好。因此, 化

学镀铜的时间应控制在 45~50 min。

2.4 镀层分析

采用优化的工艺参数 (pH=12, 温度 50 °C, 施镀时间 45~50 min) 进行施镀, 镀层的沉积速率可达 13.728 μm/h, 所得镀层表面光亮、均匀, 无明显缺陷, 结合力测试表明, 镀层没有卷边和起皮现象, 说明与基体结合良好。其形貌和成分分析结果分别见图 4、图 5。图 4 中, 镀层均匀平整、结晶良好, 白色亮点为金属颗粒反光所致, 微孔可能是在化学镀过程中有氢气溢出而产生的。图 5 的分析则表明, 优化工艺所得镀层的成分为单一的铜, 不含杂质。

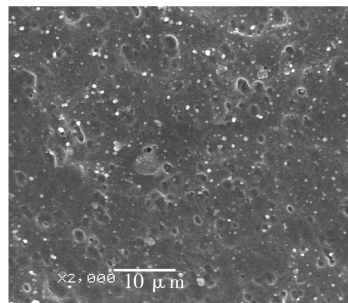


图 4 化学镀铜层的表面形貌

Fig. 4 Surface morphology of electroless copper plating

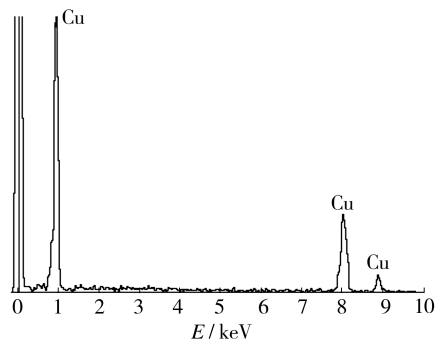


图 5 化学镀铜层的 EDS 分析

Fig. 5 EDS spectrogram of electroless copper plating

3 结论

1) 在 PP 塑料上进行化学镀铜的最佳工艺为: pH=12, 温度 50 °C, 施镀时间 45~50 min。

2) 采用最优工艺在 PP 塑料上化学镀铜, 沉积速率可达 13.728 μm/h, 所得镀层表面光亮, 均匀致密, 孔隙率小, 与基体结合良好, 镀层成分为单一的铜。

[参 考 文 献]

- [1] 吴连波, 张伟. 塑料的金属化工艺[J]. 吉林工学院学报, 2002, 23(1): 27~30.

(下转第 114 页)

脱附,各有机物都显示出可脱附性。

表 3 超疏水性 TMMOS/QCM 对各种有机物响应的灵敏性

Tab.3 Chemical sensitivity of a MWPCVD film to various organic substances				
有机物	相对 分子质量	浓度 /(mol·L ⁻¹)	频率变化 /Hz	灵敏性 /[Hz/(g·L ⁻¹)]
甲醛	30.03	0.025	318	424
甲醇	32.04	0.049	542	346
乙醇	46.07	0.034	636	406
丙酮	58.08	0.027	860	549
甲苯	92.14	0.019	1 114	637
正己烷	77.10	0.016	1 531	1 243

3 结论

采用微波等离子 CVD 方法对 QCM 传感器电极表面进行改性,控制成膜条件获得了一层超疏水性薄膜,静水滴接触角达到 150°。该超疏水性薄膜增大了 QCM 传感器电极的比表面积,提高了 QCM 对有机分子的应答灵敏度及在高湿度环境下对有机分子的选择性吸附。

[参 考 文 献]

[1] Janshoff A, GallaH J, Steinem C. Piezoelectric Mass-Sensing Devices as Biosensors-An Alternative to Optical

Biosensors[J]. Angew Chem Int Ed,2000,39(22):4004—4032.

[2] Xiang C H, Xie Q J, Hu J M, et al. Studies on Electrochemical Copolymerization of Aniline with O-Phenylene-diamine and Degradation of the Resultant Copolymers Via Electrochemical Quartz Crystal Microbalance and Scanning Electrochemical Microscope[J]. Synth Met, 2006, 156(5):444—453.

[3] Snook G A, Chen G Z. The Measurement of Specific Capacitances of Conducting Polymers using the Quartz Crystal Microbalance[J]. J Electroanal Chem,2008,612(1): 140—146.

[4] Ding B, Li C R, Miyauchi Y, et al. Formation of Novel 2D Polymer Nanowebs Via Electrospinning[J]. Nanotechnology,2006,17:3685—3691.

[5] Ding B, Li C R, Fujita S. Layer-by-Layer Self-assembled Tubular Films Containing Polyoxometalate on Electrospun Nanofibers[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng-Aspects, 2006,284:257—262.

[6] 江雷,冯琳. 仿生智能纳米界面材料[M]. 北京:化学工业出版社,2007.

[7] Wu Y, Sugimura H, Inoue Y, et al. Thin Films with Nanotextures for Transparent and Ultra Water-repellent Coatings Produced from Trimethylmethoxysilane by Microwave Plasma CVD[J]. Chem Vap Deposition,2002,8: 47—50.



(上接第 79 页)

[2] 李丽波,安茂忠,武高辉. 塑料化学镀[J]. 电镀与环保, 2004,24(3):1—4.

[3] 陈亮,佘亚婷,甘雪萍,等. 塑料表面化学镀金属化的进展[J]. 电镀与涂饰,2007,26(12):10—13.

[4] 乔永莲,许茜,刘会军,等. 导电塑料表面电化学镀镍和镀层表征[J]. 表面技术,2008,37(2):1—3.

[5] 张玉峰,谢双显. 聚酰胺(PA)工程塑料表面刷镀镍磷合金工艺研究[J]. 表面技术,2009, 38(3):46—47.

[6] 郑雅杰,邹伟红,易丹青,等. 化学镀铜及其应用[J]. 材料导报,2005,19(9): 76—77.

[7] 李能斌,罗韦因,刘钧泉,等. 化学镀铜原理、应用及研究

展望[J]. 电镀与涂饰,2005,20(10):46—49.

[8] 余祖孝. PET 塑料化学镀铜[J]. 塑料科技,2007,35(2): 28—33.

[9] 朱绒霞. PE 塑料化学镀铜的研究[J]. 现代化工,2009,38 (11):1629—1630.

[10] 匡新谋,郑长征,杨红智,等. ABS 塑料化学镀铜工艺的研究[J]. 西安工程大学学报, 2009, 23(1):31—34.

[11] Li Da-peng, Kate Goodwin, Yang Chen-lu. Electroless Copper Deposition on Aluminum-seeded ABS Plastics[J]. J Mater Sci,2008,43(10):7121—7131.