

应用技术

涤纶织物表面化学镀铜工艺研究

张欢, 王浩, 贾玉容, 张杰, 戴亚堂

(西南科技大学 材料科学与工程学院, 绵阳 621010)

[摘 要] 采用化学镀法在涤纶织物表面制备铜镀层,研究了粗化温度、镀液温度、主盐浓度和施镀时间等对沉积速率和镀层形貌的影响,获得了优化的镀液配方和最佳工艺条件,并测试了采用优化工艺所得镀层的成分。结果表明:采用优化的工艺条件,织物表面的铜镀层致密,光滑平整,厚度均匀,包裹了整根纤维,杂质含量极少。

[关键词] 涤纶织物; 化学镀铜; 镀液配方; 工艺条件

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)02-0067-03

Study on the Technology of Electroless Cu Plating on Polyester Fabric

ZHANG Huan, WANG Hao, JIA Yu-rong, ZHANG Jie, DAI Ya-tang

(Faculty of Materials Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, 621010, China)

[Abstract] Copper coating was prepared by electroless on polyester fabric. The influences of coarsening temperature, plating temperature, main salt and plating time on the depositing rate and morphologies were discussed. The optimum plating bath and the best processing conditions were obtained, and the composition of the coatings prepared under the optimized process was studied by x-ray diffraction. Results indicate that the Cu coatings are dense, smooth, uniform thickness and the whole fibers is wrapped, and the impurities of the coatings is very few.

[Key words] polyester fabric; electroless copper plating; plating solution formula; process condition

在纺织品表面化学镀一层金属,不仅可以抗静电,而且可以应用于电子通讯、军事以及日常生活中电磁污染的防治^[1-2]。镀铜织物具有导电性和可塑性,且物美价廉,是一种理想的微波屏蔽材料^[3]。目前,工业上织物镀铜大都仍应用传统的以甲醛为还原剂的化学镀铜工艺,但该工艺存在诸多问题,如:镀层含杂质多, pH 值为 12.5 以上的化学镀铜溶液可能引起某些镀件基体的腐蚀,镀液稳定性不高,镀液处理不当会导致严重的环境污染等^[4]。因此,研究和开发无甲醛化学镀铜技术具有重要意义。取代甲醛的较好还原剂是次亚磷酸钠^[5],但是以次亚磷酸钠为还原剂的化学镀铜体系比甲醛体系复杂得多,国内外学者对该化学镀铜体系的研究还不够充分,工艺还不够成熟,镀层结构疏松、多孔,电阻率高,而且次亚磷酸钠的消耗量大,以致于该技术还没有应用于工业化生产^[6]。进一步研究以

次亚磷酸钠为还原剂的化学镀铜工艺很有必要。文中采用以次亚磷酸钠为还原剂的化学镀铜体系,在涤纶织物表面化学镀铜,研究了镀铜过程和镀层形貌的影响因素,并分析了镀层组分。

1 试验

1.1 化学镀铜工艺

基材为白色涤纶织物,尺寸 2 cm × 2 cm。工艺流程如下:水洗→除油→水洗→粗化→水洗→敏化→水洗→活化→水洗→化学镀铜→水洗→烘干。各步工艺条件见表 1。镀液用氨水调节 pH 值为 8.5 左右,施镀过程中采用恒温磁力搅拌器控制温度和搅拌速率。

1.2 性能测试

用数字计时器记录施镀时间,用 FA1004 电子天

[收稿日期] 2011-11-01; **[修回日期]** 2011-12-14

[基金项目] 国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2008AAxxx0810);西南科技大学博士基金资助项目(08zx0101)

[作者简介] 张欢(1969—),女,四川苍溪人,硕士,副教授,主要研究方向为表面改性。

表 1 前处理工艺

Tab.1 Pretreatment process

步骤	溶液配方	温度/℃	时间/min
除油	35 g/L NaOH,30 g/L Na ₂ CO ₃	40~50	10
粗化	90 g/L NaOH	40~80	20
敏化	10 g/L SnCl ₂ ,100 mL/L 37%(质量分数)HCl,锡粒几粒	室温	10
活化	0.5 g/L PdCl ₂ ,100 mL/L 37%(质量分数)HCl	室温	5
化学镀铜	CuSO ₄ ·5H ₂ O 2~10 g/L,NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O 15 g/L,K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·H ₂ O 28 g/L, NiSO ₄ ·6H ₂ O 0.5 g/L,NH ₄ Cl 5 g/L,SC(NH ₂) ₂ 0.2 mg/L	50~90	10~50

平称取施镀前后涤纶织物的质量,按下式计算沉积速率 $v(\text{mg/h})$:

$$v = (m_2 - m_1) \times 10^3 / t$$
 (1)

式中: m_1 为试样镀前质量(g); m_2 为镀后质量(g); t 为施镀时间(h)。

用日本日立公司 TM-1000 台式电子显微镜观察镀层表面形貌。用日本理学电机公司 D/max-RB 型 X 射线衍射仪分析镀层成分,参数为:铜靶,电压 35 kV,电流 60 mA。

2 结果与讨论

2.1 工艺条件对沉积速率和镀层形貌的影响

2.1.1 粗化温度的影响

由图 1 可见,粗化温度从 40℃ 升高至 60℃ 时,镀速明显上升,超过 70℃ 后,镀速快速下降。这是由于氢氧化钠溶液的粗化过程主要是 OH⁻ 使涤纶织物的化学键断裂的过程,粗化温度低时,OH⁻ 活性不高,粗化作用不明显,导致沉积速率较低;随着温度升高,OH⁻ 活性提高,粗化作用加强,沉积速率增大;在 60℃ 时,OH⁻ 活性相对较高,容易使有机织物的化学键断裂,粗化效果好,沉积速率达到最大值;温度继续升高,则氢氧化钠溶液容易破坏织物纤维基体,沉积速率迅速降低。因此,试验中选择沉积速率较大时的粗化温度 60℃。

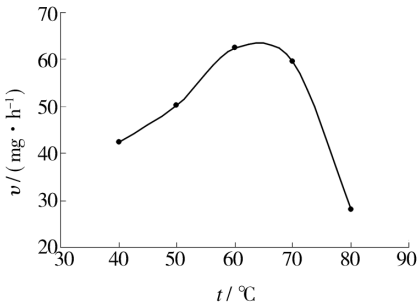


图 1 粗化温度对沉积速率的影响

Fig.1 Effects of coarsening temperature on the depositing rate

2.1.2 施镀温度的影响

由图 2 可见,施镀温度低于 80℃ 时,升高温度能

使金属铜的沉积速度明显加快,这主要受沉积过程动力学因素的影响。温度升高,离子的活泼性和扩散速度都相应提高,使沉积反应的氧化-还原电位增大,从而使沉积速率加快,在 80℃ 达到较高的沉积速率;温度继续升高时,离子运动剧烈,反而使其不易稳定沉积,因而沉积速率有所下降。

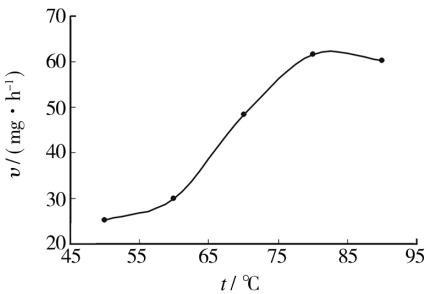


图 2 施镀温度对沉积速率的影响

Fig.2 Effects of plating temperature on the depositing rate

由图 3 可见:施镀温度为 60℃ 时,镀层晶粒较小,但有局部未镀上镀层;施镀温度为 90℃ 时,镀层晶粒粗大;施镀温度为 80℃ 时,镀层晶粒较细,织物表面比较平整。

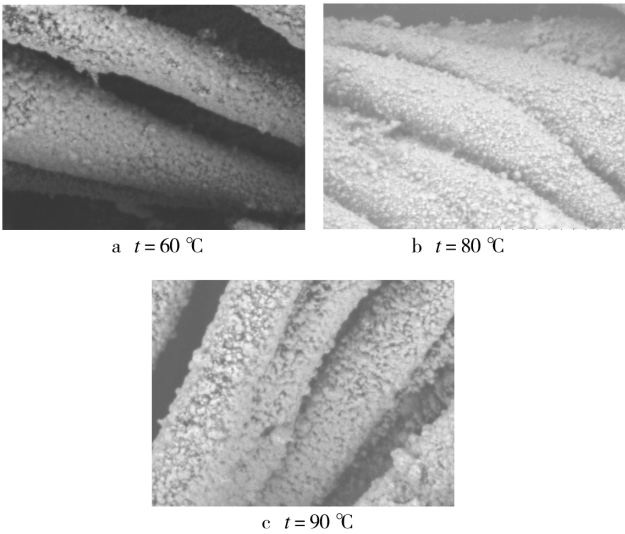


图 3 采用不同施镀温度获得的铜镀层 SEM 形貌

Fig.3 SEM of deposited coatings under different plating temperature

总之,温度较低或较高,镀层质量都会下降,综合

考虑,沉积速率较大时的温度 80 ℃ 为最佳施镀温度。

2.1.3 主盐浓度的影响

施镀温度为 80 ℃ 时,主盐(硫酸铜)浓度对沉积速率的影响见图 4,不同硫酸铜浓度条件下获得的镀层形貌见图 5。

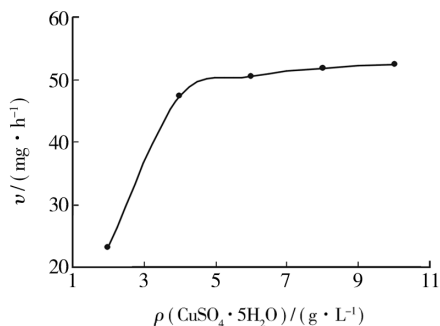


图 4 硫酸铜浓度对沉积速率的影响
Fig. 4 Effects of $\rho(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ concentration on the depositing rate

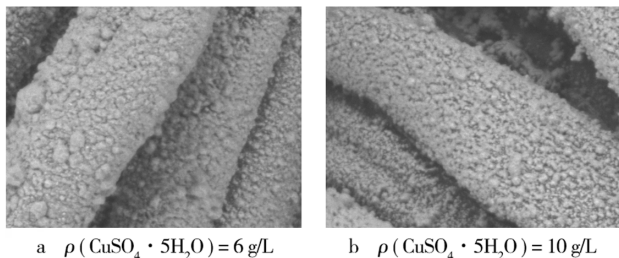


图 5 不同硫酸铜浓度条件下获得的铜镀层 SEM 形貌
Fig. 5 SEM of deposited coatings under $\rho(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ with different concentration

由图 4 可见,硫酸铜质量浓度为 2 g/L 时,镀层沉积速率很小;增加至 4 g/L 时,沉积速率增幅超过 1 倍;高于 4 g/L 后,沉积速率增幅大大降低。在镀液中,硫酸铜作为主盐起提供 Cu^{2+} 的作用,试验中的缓冲体系是 $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 体系,其中 NH_3 分子中的 N 原子有孤对电子,可以与主盐中的 Cu^{2+} 生成配离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。当硫酸铜浓度较低时, NH_3 分子浓度相对较大, Cu^{2+} 生成配离子的程度大,且配离子比较难于释放简单阳离子 Cu^{2+} ,因而镀速低。当硫酸铜浓度增大时, NH_3 分子浓度相对较小,镀液中游离的 Cu^{2+} 浓度较大,以至于镀速大大增加。当硫酸铜浓度增大到一定程度,配离子释放简单阳离子 Cu^{2+} 的速度变化幅度较小,因而硫酸铜浓度的增加对镀速增加的影响也较小。

由图 5 可知,当硫酸铜浓度较高时,由于镀速加快,镀层晶粒较细,但镀层质量反而有所下降,有毛疵产生,镀层疏松,厚度降低,色泽变差,深层纤维甚至有未上镀层的现象。因此,选择沉积速率相对较高时的硫酸铜质量浓度 6 g/L。

2.1.4 施镀时间的影响

由图 6 可见,含有再活化剂(Ni^{2+})时,在本试验采用的镀液成分及工艺条件下,沉积速率随时间的延长趋于平稳。为了获得较厚的镀层,试验选择的施镀时间为 40 min。

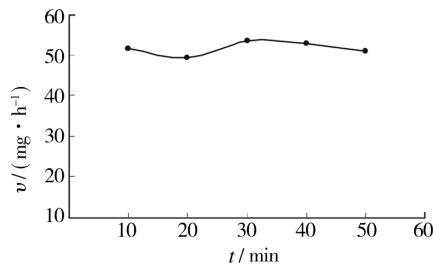


图 6 施镀时间对沉积速率的影响

Fig. 6 Effects of plating time on the depositing rate

2.2 优化配方及工艺条件下镀层的表征

采用 2.1 小节优化的配方及工艺条件,在涤纶织物表面化学镀铜,镀铜前后的表面形貌见图 7,镀铜层表面的 XRD 衍射图见图 8。

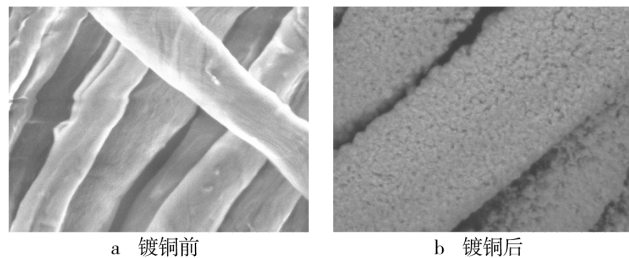


图 7 织物镀铜前后的 SEM 形貌

Fig. 7 SEM of fabric before and after depositing Cu

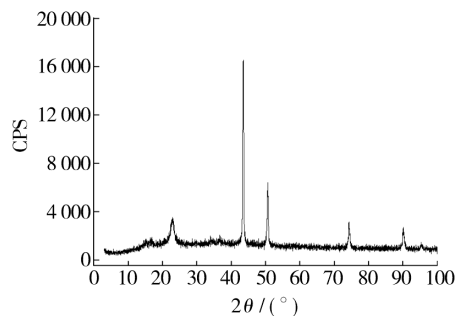


图 8 织物镀铜层的 XRD 图谱

Fig. 8 X-ray diffraction pattern of deposited coating

图 7a 中清晰可见织物的若干纤维。图 7b 中可见镀铜后,织物的单根纤维上有镀层存在,镀层致密、光滑平整,厚度比较均匀,包裹着整根纤维。

由图 8 可见,衍射角 2θ 为 43.5° , 50.64° , 74.26° 和 90.08° 时,出现的分别是 (111), (200), (220), (311) 的晶面衍射峰。XRD 图谱表明,铜镀层为面心立方结构。此外,图 8 中没有出现 Ni, P 及其化合物的晶面衍射峰,表明镀层中所含成分基本为铜,杂质很少。

(下转第 112 页)

2006(3):175—179.

- [2] ZENG Qi-yong, SUN Bao-yuan. Development of NiCr/NiSi Thin-film Thermocouple Sensor for Cutting Temperature Measurement[C]//The 6th International Symposium on Test and Measurement. Dalian, 2005:89—96. (余不详)
- [3] ZENG Qi-yong, SUN Bao-yuan, DENG Xin-lu, et al. A New Fabrication Method of NiCr/NiSi Thin-film Thermocouple Sensor for Workpiece Temperature Measurement in Chemical Explosive Material Machining [C]//Conference Proceedings of the Sixth World Congress on Intelligent Control and Automation(IEEE). Dalian, 2006. (余不详)
- [4] BASTI Ali, OBIKAWA Toshiyuki, SHINOZUKA Jun, et al. Tools with Built-in Thin-film Thermocouple Sensors for Monitoring Cutting Temperature [C]//International

Journal of Machine Tools & Manufacture. 2007:793—798. (余不详)

- [5] LIN Jehnming, LEE Shinn-liang, WANG C I. Estimation of Cutting Temperature in High Speed Machining [C]//Transaction of the ASME. 1992:289—296. (余不详)
- [6] SILVA Marcio Bacci da, WALLBANK James. Cutting Temperature: Prediction and Measurement Methods-review [J]. Journal of Material Processing Technology, 1999,88:195—297.
- [7] 田明波. 薄膜技术与薄膜材料[M]. 北京:清华大学出版社, 2006:247—253.
- [8] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用[M]. 北京:冶金工业出版社, 2003:60—97.
- [9] 宁兆元. 固体薄膜材料与制备技术[M]. 北京:科学出版社, 2008:321—325.

(上接第 52 页)

- [4] 郭占成, 刘宇星, 刘美凤, 等. 电沉积 Fe、Ni 基合金箔的组织形貌及磁性能[J]. 中国有色金属学报, 2004,14(2):273—279.
- [5] 杨余芳, 龚竹青, 邓丽元, 等. Ni-Fe 合金电镀的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2005,24(5):23—27.
- [6] 何湘柱, 龚竹青, 蒋汉瀛, 等. 光亮 Fe-Ni 合金电沉积工艺的研究[J]. 湘潭矿业学院学报, 1998,13(3):36—41.
- [7] 兰英斌, 于金库. 电镀 Ni-Fe 合金的实验研究[J]. 腐蚀与防护, 1999,20(8):355—356.
- [8] 邓文, 邓可. 铝合金上电镀 Ni-Fe 合金[J]. 电镀与涂饰, 1996,15(1):47—51.
- [9] 陈志明, 王森林. 电沉积条件对 Ni-Fe-P 合金沉积的影响[J]. 材料保护, 2005,38(10):37—39.

- [10] FRANKLIN T C. A Possible Role of Electrode Filming in Abnormal Deposition of Alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 1976,82:65—69.
- [11] 杨余芳, 龚竹青, 阳征会, 等. 光亮微晶态镍铁合金箔电沉积[J]. 中南大学学报, 2005,36(6):977—982.
- [12] 许乔瑜, 魏彩虹, 卢锦堂, 等. 电沉积镍基合金及其纳米复合镀层的研究现状[J]. 材料导报, 2005,19(4):40—42.
- [13] 罗北平, 龚竹青, 陈梦君, 等. 富铁 Fe-Ni 合金箔电沉积工艺及其形貌结构与耐腐蚀性[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006,18(1):32—36.
- [14] 王立平, 肖少华, 高燕, 等. 脉冲电流密度对电沉积纳米晶镍组织构和硬度的影响[J]. 电镀与精饰, 2005,27(3):40—42.

(上接第 69 页)

3 结论

1) 优化的镀液配方如下: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 6 g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 15 g/L, $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 28 g/L, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g/L, NH_4Cl 5 g/L, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 0.2 mg/L。最佳工艺条件为:织物粗化温度 60 ℃, 施镀温度 80 ℃左右, 施镀时间 40 min, 镀液 pH 值 8.5。

2) 采用优化的配方及工艺条件, 在涤纶织物表面化学镀铜, 所得铜镀层均匀、致密, 整体光滑平整、厚实, 包裹整根纤维, 且杂质很少。

[参 考 文 献]

- [1] 詹建朝, 张辉, 沈兰萍. 不同增重率化学镀银电磁屏蔽织物的研究[J]. 表面技术, 2006,35(3):25—27.

- [2] JIANG S Q, GUO R H. Effect of Polyester Fabric through Electroless Ni-P Plating [J]. Fibers and Polymers, 2008,9(6):755—760.
- [3] FARID H. Controlling Factors Affecting the Stability and Rate of Electroless Copper Plating [J]. Materials Letters, 2003,58:104—109.
- [4] LI J, KOHL Paul A. The Acceleration of Nonformaldehyde Electroless Copper Plating [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002,149(12):631—636.
- [5] GAN X P, WU Y T, LIU L, et al. Effects of $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ on Electroless Copper Plating using Hypophosphite as Reducing Agent [J]. Journal of the Apply Electrochemical Society, 2007,37:899—904.
- [6] 陈亮. 以次亚磷酸钠为还原剂的化学镀铜工艺研究[D]. 上海:上海交通大学, 2008:7.