

## SiC 颗粒表面化学镀铜的研究

黄晓莹,李玉海,童昕,程世楠

(沈阳理工大学材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110168)

**[摘要]** 为了改善 SiC/Al 之间的润湿性,采用化学镀法对 40 $\mu\text{m}$  的 SiC 颗粒进行了化学镀铜,并研究了影响化学镀铜镀速的因素。采用扫描电镜(SEM)观察镀覆层形貌,确定了镀覆效果最好时影响化学镀铜各因素的取值,分析了搅拌和 EDTA 溶解状况对镀覆效果的影响。结果表明:随着温度升高,装载量、甲醛和 NaOH 浓度增加时,镀速先升高后降低。当镀速最大时,镀覆效果也最好。随着硫酸铜含量的升高,镀速也不断提高,镀液中硫酸铜 7g/L、EDTA 14g/L、稳定剂 30mg/L 时镀覆效果最好。搅拌能够提高镀速,得到好的镀覆效果;EDTA 未完全溶解时会降低镀速,影响镀覆效果。

**[关键词]** 化学镀铜;镀速;SiC 颗粒

**[中图分类号]** TG153.1

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)06-0041-03

### Study on the Electroless Copper Plating on SiC Particle

HUANG Xiao-ying, LI Yu-hai, TONG Xin, CHENG Shi-nan

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, China)

**[Abstract]** In order to improve the wettability between SiC and Al, plating copper on 40 $\mu\text{m}$  SiC particles was made by electroless copper plating. And factors affecting deposition rate of electroless plating copper were investigated. SEM was employed to observe surface topography, and the value of the factors were determined when plating effect was best. The effects of stirring and the state of dissolved EDTA on plating results were analyzed. The result shows that deposition rate increases with the increasing of temperature, load capacity, formaldehyde and NaOH, and then decreases with further increasing of them. When the deposition rate is the fastest, the plating result is the best too. More  $\text{CuSO}_4$  leads to higher deposition rate, When  $\text{CuSO}_4$  is 7g/L, EDTA is 14g/L, stabilizer is 30mg/L, plating result is the best. Stirring can increase deposition rate, get better plating results; Not completely dissolved EDTA will reduce deposition rate and make bad effect on plating results.

**[Key words]** Electroless plating copper; Deposition rate; SiC particle

## 0 引言

SiC 增强铝基复合材料的密度小,价格低,尺寸稳定性好,具有良好的高温性能和加工特性,材料具有各向同性,从而成为理想的、最具前途的新型结构材料,可应用于精密仪器、光学仪器、轿车刹车片等方面,倍受国内外科学界与实业界的青睐<sup>[1-2]</sup>。但是 SiC 与铝液并不润湿,从而增大了制造 SiC/Al 复合材料的难度。实现 SiC 颗粒与铝的良好复合,最主要是依靠 SiC 与铝液润湿性的改善。采用包裹工艺在 SiC 粉体上包覆 Cu,用制得的包覆型 SiC 颗粒来增强铝,能够很好地解决 SiC/Al 之间的界面结合问题<sup>[3]</sup>。这种包裹工艺近年来成为国内外的研究热点,其中已经比较成熟的工艺有沉淀法、凝胶-溶胶法、化学镀法、非均相成核法。近 10 年来,国内外公开发表的关于 SiC 颗粒表面化学镀铜研究的文章并不鲜见,其中大多提及 SiC 颗粒化学镀铜的方法<sup>[3-6]</sup>,并未提及镀速的影响因素。而关于 SiC

颗粒表面化学镀铜方法已基本成熟,如何改善施镀效率较低、镀层的不均匀性等问题,值得进一步探讨<sup>[7]</sup>。

## 1 实验方法

### 1.1 SiC 颗粒表面镀铜工艺流程

去胶→水洗→粗化→水洗→敏化→水洗→活化→水洗→镀铜→水洗→干燥。

### 1.2 镀速的测量

将经过粗化、敏化、活化处理后的 SiC 颗粒水洗、烘干后称重,化学镀铜 45min 后再称重,计算出单位面积的增重,即为镀速<sup>[8]</sup>。

## 2 实验结果与讨论

实验选用如下基础配方:7g/L  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、14g/L 络合剂(EDTA)、5mL/L 甲醛、11g/L NaOH、30mg/L 稳定剂 2,2'-联吡啶,温度 40~45 $^{\circ}\text{C}$ 。

每次实验只改变其中 1 个因素,探讨镀液各组分浓度和工

**[收稿日期]** 2008-10-06

**[作者简介]** 黄晓莹(1983-),女,河北武清人,硕士,研究方向为材料表面结构与性能。

艺条件对化学镀铜的镀速以及镀覆效果的影响。

## 2.1 温度的影响

温度对镀速的影响如图 1 所示。

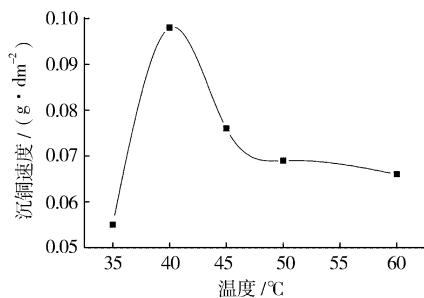


图 1 温度对镀速的影响

Figure 1 Effect of temperature on copper deposition rate

由图 1 可以看出,40℃时的镀速最大;温度低于40℃时,随温度增加,镀速明显加快;温度高于40℃时,镀速呈下降趋势;温度高于50℃时,镀速趋于平缓。

当温度在35~40℃时镀速明显加快,这是由于活化后形成一层重金属膜,其催化活性随温度升高而显著提高<sup>[3]</sup>;当温度高于40℃时,镀液易分解,因而沉铜速度降低。经观察得出:温度在40℃时,镀覆效果最好。

## 2.2 甲醛的影响

甲醛作为化学镀铜的还原剂,其对沉铜速度的影响如图 2 所示。

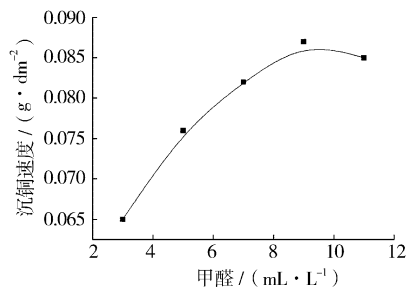


图 2 甲醛对镀速的影响

Figure 2 Effect of formaldehyde on copper deposition rate

由图 2 可以看出,甲醛浓度在3~9mL/L之间变化时,镀速急剧上升;浓度在9~11mL/L之间变化时,镀速有所下降;含量为9mL/L时,镀速最大。

实验结果表明,甲醛浓度为9mL/L时,镀覆效果最好,低于5mL/L时,其镀速过慢。经 SEM 观察得到,当甲醛浓度高于11mL/L时,镀层外观不正常。

## 2.3 硫酸铜的影响

实验中,固定 EDTA 和  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  质量的比值不变,改变硫酸铜加入量,保持 pH 值为 12.5。硫酸铜加入量与镀速的关系曲线如图 3 所示。实验结果表明,随着硫酸铜加入量的增加,镀速也随之增加。但硫酸铜浓度过高,不易着镀,且 EDTA 消耗大,由于 EDTA 呈酸性,为保证 pH 值不变,氢氧化钠的消耗量也大。硫酸铜浓度过低,沉积速度慢,镀层发暗。硫酸铜浓度为 7g/L 时,镀覆效果最好。

## 2.4 稳定剂的影响

选用不同稳定剂对镀速的影响也不同,本实验选用 2,2'-联

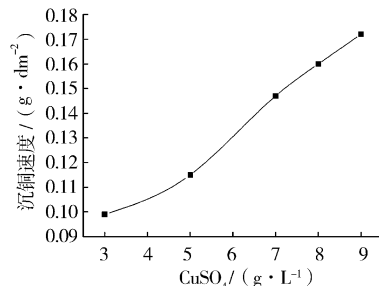


图 3 硫酸铜对镀速的影响

Figure 3 Effect of  $\text{CuSO}_4$  on copper deposition rate

吡啶作为稳定剂,它对镀速的影响如图 4 所示。

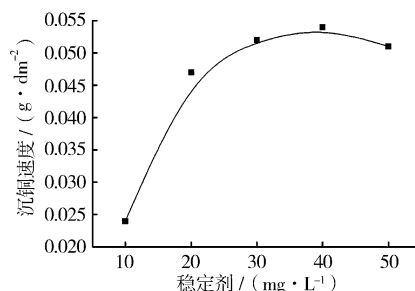


图 4 稳定剂对镀速的影响

Figure 4 Effect of stabilizer on copper deposition rate

从图 4 可以看出,在稳定剂浓度为 10~30mg/L 时,镀速急剧上升。浓度为 40mg/L 时,镀速达到最大,之后随着稳定剂的增加,镀速趋于平稳。实验结果表明,稳定剂浓度过低(低于 20mg/L)时,镀层颜色发黑;稳定剂浓度为 30mg/L 时,镀覆效果最好。

## 2.5 装载量的影响

装载量的影响如图 5 所示。由图 5 可以看出,装载量低于  $15\text{dm}^2/\text{L}$  时,随着装载量的增加,沉铜速度也随着增加;装载量为  $15\text{dm}^2/\text{L}$  左右时,沉铜速度达到最大值;当装载量高于  $15\text{dm}^2/\text{L}$  时,镀速开始降低。

实验结果表明,装载量过低,镀层发黑;装载量过高会导致铜未能完全包覆所有 SiC 颗粒,装载量越高,未被铜包覆上的 SiC 颗粒越多。装载量为  $15\text{dm}^2/\text{L}$  时,镀覆效果最好。

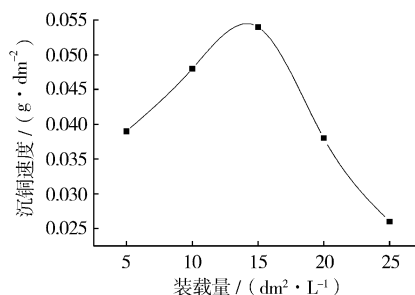


图 5 装载量对镀速的影响

Figure 5 Effect of load capacity on copper deposition rate

## 2.6 NaOH 的影响

图 6 为改变 NaOH 加入量,得到的 NaOH 对镀速影响的曲线。可见,NaOH 加入量较低时,反应速度较慢,随着 NaOH 加入量的增多,反应速度逐渐加快。这是因为甲醛的还原作用与镀液的 pH 值有关,镀液的 pH 值越高,甲醛还原铜的作用越强,

镀速越快<sup>[9]</sup>。图6中,当NaOH加入量为11g/L时,镀速达到最大值,超过11g/L,镀速开始下降,这是由于镀液的pH值过高,降低了镀液的稳定性,容易造成镀液分解的缘故<sup>[9]</sup>。

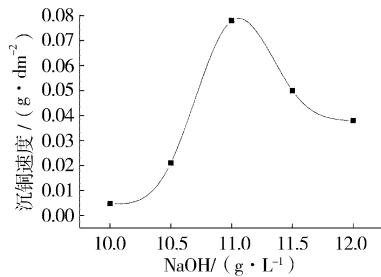


图6 NaOH对镀速的影响

Figure 6 Effect of NaOH on copper deposition rate

实验结果表明,NaOH浓度过低,镀层发黑,随着NaOH浓度增加,镀层外观也得到改善。当NaOH浓度为11g/L时,镀覆效果最好。NaOH浓度高于11g/L时,甲醛分解速度加快,副反应加剧,镀速开始降低,镀层发暗。

### 2.7 搅拌对镀速及镀覆效果的影响

搅拌对提高镀速有积极的影响。镀铜过程中施加搅拌时,反应剧烈,产生大量气泡,随着反应的进行,镀液由蓝色变成红色,烧杯壁上镀上大量铜,镀后颗粒呈紫铜色。而未施加搅拌时,反应不剧烈,产生气泡较少,随着反应的进行,镀液由蓝色变成无色,烧杯底部镀上少量铜,镀后颗粒颜色发暗。

图7是镀铜过程中是否施加搅拌对镀覆效果影响的SEM图像,可以看出图7a、图7b的差别比较明显。图7a中,几乎所有Cu呈球形的小微晶均匀地包覆在SiC颗粒上,只有极少部分Cu出现长毛现象。图7b中,大部分的Cu出现长毛现象,出现这种现象,Cu颗粒与SiC颗粒的吸附力不够,Cu比较容易脱落。通过对比,说明镀铜过程中施加搅拌,镀覆效果较好。

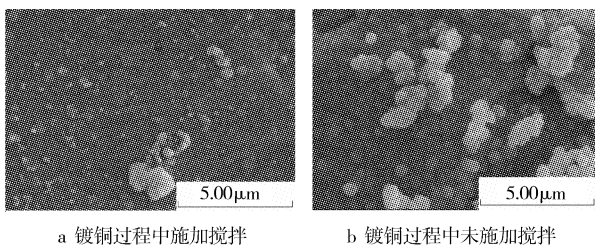


图7 镀铜过程中施加搅拌情况对镀覆效果影响的SEM像

Figure 7 SEM photograph of stirring effect on deposition rate in the course of copper plating

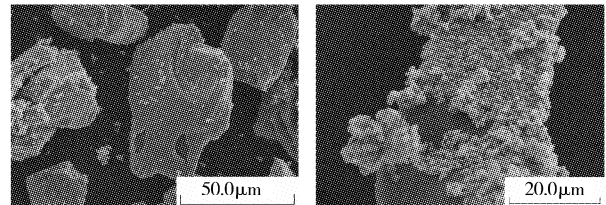
### 2.8 EDTA溶解状况对镀速及镀覆效果的影响

为保证镀铜效果好,在配置镀液时,一定要保证EDTA络合剂完全溶解。由于EDTA在碱性条件下易于溶解,因此将EDTA与CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O混合,加入NaOH后用玻璃棒搅拌,使得EDTA完全溶解即可。

比较施镀过程中EDTA未完全溶解与EDTA完全溶解两种情况,前者反应不剧烈,产生气泡较少,后者镀液先由蓝色变成红色。镀后观察颗粒颜色,前者颜色发暗,后者则呈现光亮的紫铜色。图8为EDTA溶解状况对镀覆效果影响的SEM图像,可以看出,EDTA是否完全溶解对镀覆效果有很大影响。图8a是EDTA完全溶解后镀铜的镀覆效果,从图中可以看出,大部分

SiC颗粒均镀覆上了铜,且Cu均匀地包覆在SiC上。图8b是EDTA未完全溶解时镀铜的镀覆效果,可以看出镀层很不均匀,Cu没有致密地包覆在SiC颗粒上,甚至有一部分SiC颗粒没有包覆上铜,长毛现象比较严重。

通过以上分析可以得出,EDTA未完全溶解便进行施镀会降低镀速,影响镀覆效果。



a EDTA溶解

b EDTA未完全溶解

图8 EDTA溶解状况对镀覆效果影响的SEM像

Figure 8 SEM photograph of EDTA dissolution state effect on deposition rate

### 3 结论

1) 温度为40℃,装载量为15dm<sup>2</sup>/L,镀液中甲醛浓度为9mL/L,稳定剂浓度为40mg/L,NaOH浓度11g/L时,镀速最大。

2) 温度40℃,装载量为15dm<sup>2</sup>/L,镀液中硫酸铜为7g/L,EDTA 14g/L,甲醛9mL/L,稳定剂30mg/L,氢氧化钠11g/L时,镀覆效果最好。

3) 搅拌对提高镀速、得到好的镀覆效果有积极影响;EDTA未完全溶解会降低镀速,影响镀覆效果。

#### [参考文献]

- [1] 王晓虹,冯培忠,强颖怀. SiCp增强铝基复合材料的制备与应用的研究进展[J]. 轻合金加工技术, 2002, 30(12): 9-11
- [2] 邹正军,刘君武. 化学镀法制备SiCp-Ni复合粉体[J]. 表面技术, 2002, 31(5): 19-21
- [3] 王海龙. SiC(Cu)/Al金属陶瓷复合材料的研究[D]. 郑州:郑州大学, 2004. 5-6
- [4] 段志伟,张振忠,沈晓冬. 纳米SiC表面化学镀铜研究[J]. 材料保护, 2007, 40(7): 45-48
- [5] 王海龙,张锐,乔祝云. 化学镀法制备SiC/Cu金属陶瓷复合粉体工艺的研究[J]. 佛山陶瓷, 2003, 13(11): 14-16
- [6] 刘愉强,张锐. 包裹法SiC颗粒增强铝基复合材料的研究[J]. 佛山陶瓷, 2005, 15(5): 7-9
- [7] 高志强,沈晓冬,崔升. 化学镀铜的研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(1): 217-219
- [8] 周永璋,张果金,杨朗. 影响化学镀铜液稳定性和镀速的因素[J]. 电镀与环保, 1999, 19(5): 13-15
- [9] 李宁,屠振密. 化学镀实用技术[M]. 1. 北京:化学工业出版社, 2004. 245-287

#### 《表面技术》

欢迎赐稿 欢迎刊登广告

电话: 023-68792193/68793154