

金刚石表面化学镀铜工艺研究

汪丽凯^{1,2}, 郭绍义^{1,2}, 洪金坤², 余大江¹, 袁永锋^{1,2}

(1. 浙江理工大学机控学院材料成型及控制工程系, 杭州 310018; 2. 浙江精鑫金刚石股份有限公司, 浙江绍兴 312028)

摘要: 研究以硼氢化钠为还原剂、硝酸银为活化剂的金刚石表面化学镀铜工艺。使用 XRD 和 EDS 分析金刚石表面镀层的结构与成分, 讨论镀液组分和工艺条件对化学镀铜的影响, 并用体式显微镜观察了金刚石表面镀铜后的形貌。得到的最佳镀液配方与工艺条件是: NaBH_4 1.5 g/L, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 20 g/L, 酒石酸钾钠 15 g/L, EDTA-2Na 20 g/L, 亚铁氰化钾 65 mg/L, 双联吡啶 15 mg/L; 溶液 pH 值 13, 反应温度 60℃。结果表明运用本工艺可以在金刚石表面获得均匀的镀铜层。

关键词: 金刚石; 化学镀铜; 配方; 镀层

中图分类号: TQ164 **文献标志码:** A

0 引言

铜基复合材料由于具有铜的高导电、高导热特性以及复合层强度高、硬度高、热膨胀系数低等优点, 在冶金工业、电子封装和汽车等领域都有广泛应用。由于传统的铜基复合材料性能已不能满足现代生产需求, 寻找最佳增强相已成为当前铜基复合材料研究的热点。金刚石因为热导率高、熔点高、热膨胀系数小、化学性能稳定等诸多优点, 在铜基复合材料中的应用越来越受到关注。但金刚石与包括铜在内的许多金属化学亲和性差, 难以被浸润。改善金刚石和金属基体的润湿性可以通过金刚石表面镀覆金属的方法实现, 这将提高金刚石的烧结性、焊接性等, 常用的镀覆方法有物理法、化学法和盐浴法^[1-3]。

金刚石表面镀铜可以通过化学镀实现, 这种方法工艺简单, 镀膜均匀, 成本低廉。目前金刚石化学镀铜常用的还原剂是甲醛。甲醛对皮肤黏膜有刺激作用和致癌作用, 且施镀过程中会挥发有毒的甲醛蒸汽, 镀液稳定性较差, 因而现在倡导无甲醛化学镀铜。此外, 以甲醛为还原剂, 为获得最佳的镀覆效果, 在预处理工程中要配制催化性能较高但价格昂

贵的 PdCl_2 进行活化, 且在金刚石表面镀层中会出现氧化亚铜和氧化铜, 需要对镀层做进一步的还原处理, 增加了工艺成本^[4-6]。本文研究以硼氢化钠代替甲醛为还原剂, 硝酸银代替氯化钯为活化剂, EDTA-2Na 和酒石酸钾钠为双络合剂的一种新型化学镀铜镀液, 并讨论其中各种因素对化学镀铜速率、镀液稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 金刚石表面预处理

除油: 将水洗后的金刚石浸在 10% 的 NaOH 溶液中煮沸 5 min, 用去离子水洗净。

粗化: 金刚石放入 HNO_3 溶液中煮沸 30 min, 再用水洗至中性。

敏化: 将金刚石浸泡在 20 g/L SnCl_2 与 30 mL 质量浓度为 36% 的 HCl 混合溶液中, 超声波震荡 30 min, 再用清水洗净。

活化: 将上述金刚石放置在 2 g/L 的 AgNO_3 溶液中, 溶液加热至 70℃ 并保温, 搅拌 30 min 后, 洗净。

解胶: 用 40 g/L 的次磷酸钠溶液将上述金刚石

收稿日期: 2014-04-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(51302247)

作者简介: 汪丽凯(1989-), 男, 江苏淮安人, 硕士研究生, 主要从事金刚石生产工艺研究与改进方面的研究。

通信作者: 郭绍义, E-mail: syguo@zstu.edu.cn

浸泡 15 min,去离子水清洗 3 次。

1.2 化学镀铜配方与工艺

金刚石化学镀铜溶液按表 1 所示组分配制。实验中每次称取 1.5 g 预处理后的 40/45 目人造金刚石颗粒放置在镀液中施镀 60 min,施镀过程中不断搅拌镀液。通过改变主盐、还原剂浓度、络合剂浓度、稳定剂浓度、pH、温度进行镀液配方和工艺参数优化。

表 1 金刚石表面化学镀铜基本配方及条件

组分	用量
主盐 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	20
还原剂 $\text{NaBH}_4/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	1.5
络合剂 $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4\text{KNa}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	15
络合剂 $\text{EDTA-2Na}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	20
稳定剂双联吡啶/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	15
稳定剂亚铁氰化钾/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	65
温度/ $^{\circ}\text{C}$	60
pH 值	13

1.3 分析表征

采用 XRD 及 EDS 分析化学镀铜层的结构与成分。化学镀铜镀速的测试方法: $V = \Delta m / t$ (Δm 为镀后金刚石增重,单位 g; t 为施镀时间,单位 min)。采用基恩士 VHX-2000 体式显微镜观察金刚石化学镀后的形貌。

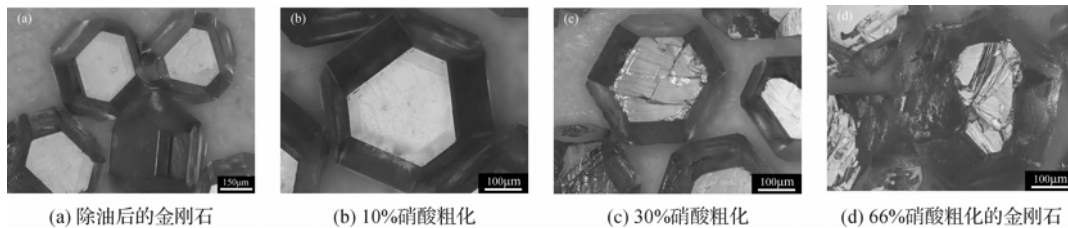


图 1 金刚石表面照片

2.2 金刚石化学镀后物相分析

将化学镀处理后得到的金刚石进行 X 射线衍射分析,结果如图 2(a)所示,镀层中只存在金刚石和铜的衍射

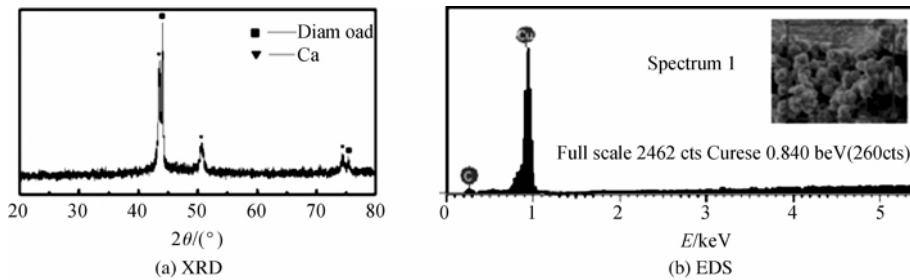


图 2 金刚石化学镀后镀层的 XRD 与 EDS 图

2.3 化学镀铜溶液各组分的影响分析

2.3.1 硼氢化钠与五水硫酸铜对金刚石表面化学镀铜沉积速率的影响

硼氢化钠与五水硫酸铜作为还原剂和主盐对化学

2 结果与讨论

2.1 硝酸浓度对金刚石表面粗化的影响

除油后的金刚石的照片如图 1(a)所示,金刚石表面光滑、透亮,这不利于金属离子的表面附着,因此化学镀前要对其进行粗化处理,以提高金属离子的沉积数量。经过硝酸粗化后,金刚石表面会出现许多网状凹坑,且部分凹坑会与表面原有的一些位错或凹面相连形成台阶,这些微结构有利于吸附金属离子,为后续化学镀提供有利生长条件^[4,7-10]。粗化效果与硝酸浓度和处理时间紧密相关。图 1(b)是经过质量分数为 10% 的稀硝酸煮沸 30 min 的金刚石,表面基本无变化,粗化不足,实验发现使用质量分数为 0~10% 的硝酸 30 min 处理粗化都不足。经过质量分数为 30% 的稀硝酸煮沸 30 min,金刚石表面基本被腐蚀,开始出现凹坑,但棱角整体外形基本完好,粗化效果较为理想(图 1(c)),是良好的化学镀铜基底,研究发现质量分数为 10%~30% 的稀硝酸粗化效果都比较好。图 1(d)是质量分数为 66% 的浓硝酸煮沸 30 min 的金刚石,表面侵蚀严重,金刚石破坏较为严重,粗化过度,这会损伤金刚石强度^[11],实验发现用质量分数为 30%~66% 的浓硝酸粗化都属粗化过度。

峰,没有氧化亚铜或氧化铜,也无其他杂质存在,再对镀层进行 EDS 分析,只存在碳和铜元素,如图 2(b)所示,说明以硼氢化钠为还原剂的化学镀可以直接得到铜镀层。

镀铜速率的影响最直接,其浓度对化学镀铜沉积速率的影响如图 3 所示。镀液的其它成分是 EDTA-2Na 20 g/L,酒石酸钾钠 15 g/L,亚铁氰化钾 65 mg/L,双联吡啶 6 mg/L,反应条件 pH 值 13,温度 50 $^{\circ}\text{C}$ 。

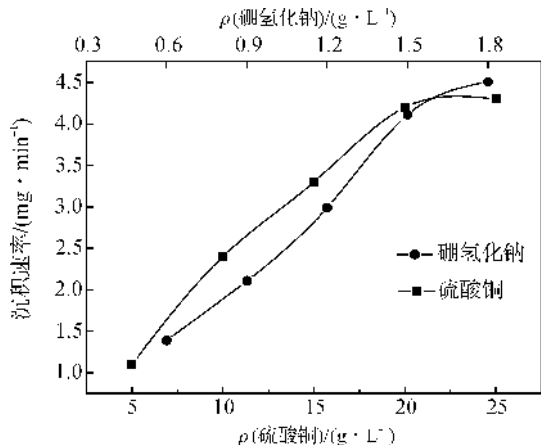


图 3 硼氢化钠与五水硫酸铜的浓度与沉积速率的关系
注:在考察硼氢化钠浓度对沉积速率影响时,硫酸铜浓度为 20 g/L;
在考虑硫酸铜的浓度对沉积速率的影响时,硼氢化钠浓度为 1.5 g/L。

图 3 可见,当五水硫酸铜的浓度为 20 g/L,硼氢化钠为 0.6、0.9、1.2、1.5、1.8 g/L 时,金刚石表面化学镀铜的沉积速率分别是 0.8、1.7、2.8、4.2、4.7 mg/min。随着硼氢化钠浓度的提高,反应速率

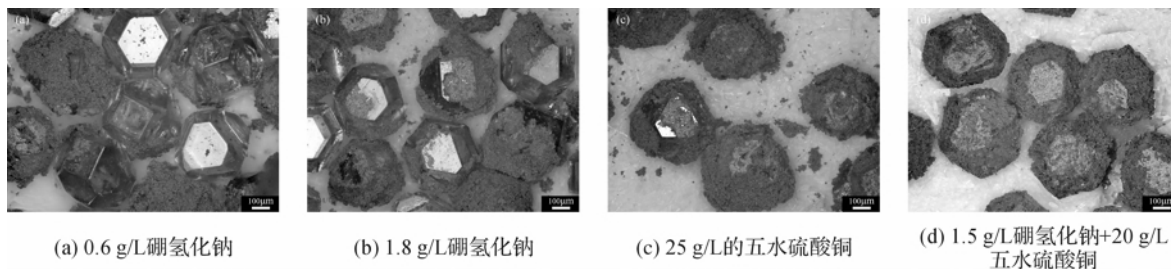


图 4 硼氢化钠与五水硫酸铜的浓度对金刚石表面镀铜的影响

2.3.2 酒石酸钾钠和 EDTA-2Na 对铜沉积速率的影响

酒石酸钾钠和 EDTA-2Na 的混合络合剂对化学镀铜镀液的稳定性和沉积速率都起着非常重要的作用。与酒石酸钾钠相比,EDTA-2Na 的络合能力更强,且沉积速率更快,镀层中出现的氧化亚铜更少,但 EDTA-2Na 价格较贵,单独使用稳定性也不好,用酒石酸钾钠替代 EDTA-2Na,既能降低成本,也能提高镀液的稳定性^[12-13]。在五水硫酸铜浓度为 20 g/L,硼氢化钠为 1.5 g/L,其他条件相同时,酒石酸钾钠和 EDTA-2Na 对沉积速率的影响如图 5 所示。

在 EDTA-2Na 为 20 g/L,酒石酸钾钠为 5、10、15、20、25 g/L 时,沉积速率分别是 4.8、4.6、4.2、3.5、2.7 mg/min。酒石酸钾钠的浓度为 5 g/L 时,沉积速率较快,但镀液的稳定性很差,金刚石表面镀层粗糙,不均匀,漏镀现象严重;浓度增加到 15 g/L,镀液较稳定,金刚石镀层表面均匀、有光泽;当浓度进一步提高到 25 g/L,镀液稳定性进一步提高,但

不断增大。当硼氢化钠的浓度为 0.6 g/L 时,反应较温和,镀速较慢,镀层表面呈暗黑色,金刚石表面包覆较差;1.5 g/L 时镀速较快,镀层外观较好,表面完全被包覆,镀液稳定性较好;当硼氢化钠提高到 1.8 g/L 时,镀速很快,烧杯四周也出现大量铜膜,反应剧烈,且副反应很明显,镀层附着力差,晶粒粗糙,镀液稳定性很差。所以,硼氢化钠的最佳浓度为 1.5 g/L。

在硼氢化钠的浓度为 1.5 g/L,五水硫酸铜为 5、10、15、20、25 g/L 时,镀铜速度分别是 1.1、2.4、3.3、4.2、4.3 mg/min。五水硫酸铜浓度为 5 g/L 时,镀铜速率很慢,析氢量较大,镀层色泽较暗;20 g/L 时沉积速率较快,镀层附着力很强,金刚石表面铜包覆很好,镀层外观均匀;浓度进一步增至 25 g/L 或更大,金刚石镀铜速率基本不再变化,但金刚石表面镀覆效果较差,镀层晶粒粗糙,在溶液中大量沉积铜絮,溶液也很不稳定,因此,五水硫酸铜的浓度宜维持在 20 g/L。图 4 给出了在不同浓度的硼氢化钠和五水硫酸铜作用下,金刚石表面镀铜效果的照片。

镀速下降较为明显,且溶液中悬浮铜颗粒较多。所以,酒石酸钾钠的最佳浓度为 15 g/L。

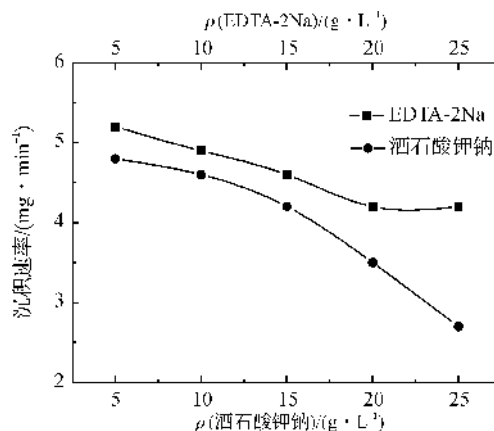


图 5 酒石酸钾钠与 EDTA-2Na 浓度与沉积速率关系
注:在考察酒石酸钾钠浓度对沉积速率的影响时,EDTA-2Na 浓度为 20 g/L;在考虑 EDTA-2Na 浓度对沉积速率的影响时,酒石酸钾钠的浓度为 15 g/L。

在酒石酸钾钠的浓度为 15 g/L,EDTA-2Na 为 5、10、15、20、25 g/L 时,沉积速率分别是 5.2、4.9、

4.6、4.2、3.9 mg/min。在 EDTA-2Na 浓度为 5 g/L 时,沉积速率较快,但金刚石表面铜层附着力不强,脱落现象较严重,溶液稳定性较差。当 EDTA-2Na 达到 20 g/L 时,镀速有所下降,但溶液稳定性有提高,金刚

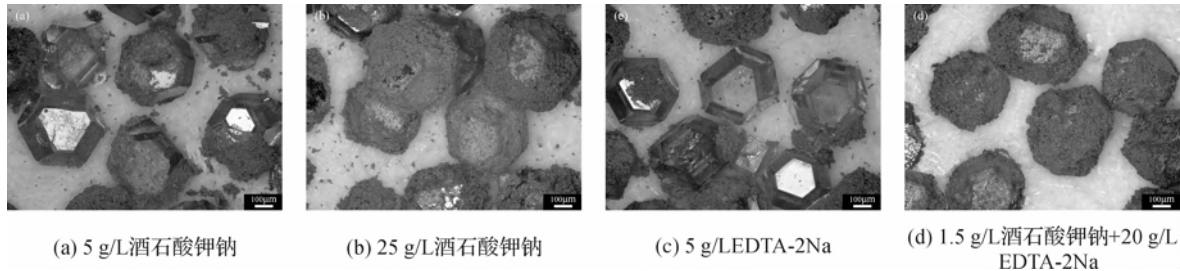


图6 EDTA-2Na 与酒石酸钾钠的浓度对金刚石表面镀铜的影响

2.3.3 亚铁氰化钾和双联吡啶对金刚石表面沉积速率的影响

在其他条件相同的情况下,亚铁氰化钾和双联吡啶作为镀液稳定剂对沉积速率的影响如图 7 所示。

亚铁氰化钾的稳定作用和对速度的影响主要是其能够让 Cu^{2+} 的还原峰电位负移,抑制镀液中单质铜的析出^[13-15]。由图 7 可见,在双联吡啶的浓度为 15 mg/L 条件下,当亚铁氰化钾浓度是 0 时,沉积速率较大,但镀液的稳定性很差,有效施镀时间很短,金刚石表面镀层粗糙并存在黑点。在亚铁氰化钾增加至 65 mg/L,虽然镀速有所下降,但溶液稳定性增加,镀层质量改善很大,附着力加强,外观色泽光亮、饱和。再继续增加亚铁氰化钾浓度,镀速不再发生变化,而且金刚石表面只能获得色泽较暗的镀铜层。所以亚铁氰化钾的合适浓度为 65 mg/L。

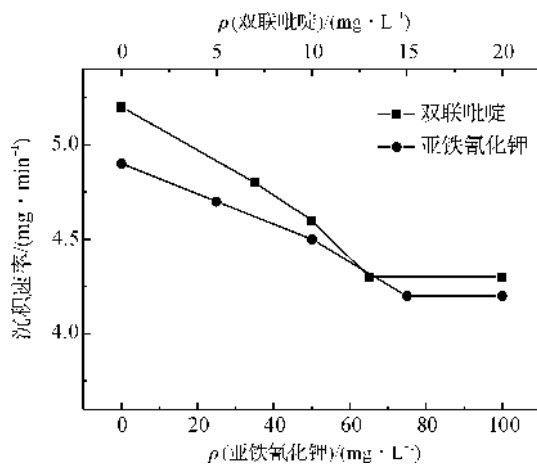


图7 亚铁氰化钾和双联吡啶与沉积速率关系
注:在考察亚铁氰化钾浓度对沉积速率的影响时,双联吡啶的浓度为 15 mg/L;在考察双联吡啶浓度对沉积速率的影响时,亚铁氰化钾的浓度为 65 mg/L。

在亚铁氰化钾 65 mg/L 时,不加双联吡啶,沉

积速率很快,金刚石表面镀层色泽较差,表面粗糙,烧杯四壁出现大量铜层,镀液迅速分解,甚至会出现暗黑色颗粒。当双联吡啶为 15 mg/L 时,镀液相当稳定,镀速下降,但镀层质量很好。继续增加双联吡啶的量,沉积速率基本不再变化,但镀层中会出现黑斑,镀液中副反应剧烈。所以双联吡啶的浓度 15 mg/L 为好。

2.4 反应条件 pH 值和温度对沉积速率的影响

在上述讨论 1.5 g/L 硼氢化钠+20 g/L 五水硫酸铜+15 g/L 酒石酸钾钠+20 g/L EDTA-2Na+15 mg/L 双联吡啶+65 mg/L 亚铁氰化钾的最佳溶液组分下,pH 值和温度对沉积速率的影响如图 8 所示。

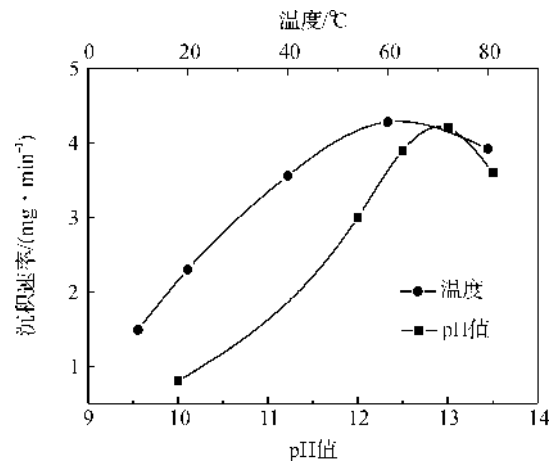


图8 pH 值和温度对沉积速率的影响

注:在考察 pH 值对沉积速率的影响时,温度为 60℃;在考察温度对沉积速率的影响时,pH 值为 13。

$\text{pH} \leq 10$,金刚石表面镀铜量很少,反应基本不发生,且副反应强烈,镀层难以形成。 pH 值为 13 时,镀液稳定,金刚石完全被镀覆,镀层外观光亮,反应速率较理想。 $\text{pH} = 13.5$ 时,镀槽中开始出现大量的铜末,溶液中出现大量气泡涌起,镀层失去光泽,金刚石表面的沉铜量减少,镀液变得不稳定。所

以 pH 值维持在 13 适宜。

在 pH 值 13 的条件时,反应温度 60℃ 以下,随着温度升高,化学镀铜沉积速率增加。60℃ 时,镀液较稳定,镀速适中,金刚石镀层均匀、紧凑,颜色光鲜。温度超过 60℃ 时,溶液稳定性开始快速下降,

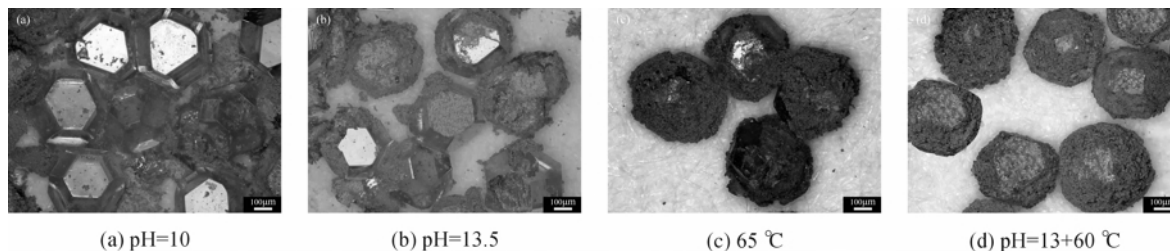


图 9 不同 pH 值和温度条件下金刚石表面镀铜照片

2.5 金刚石化学镀铜结构分析

用体式显微镜对在最佳镀液成分和镀覆工艺下所得的金刚石表面化学镀铜样品进行观察,可以看到金刚石被红色的铜颗粒包裹,包裹均匀致密,如图 10 所示,显示本工艺具有良好的金刚石化学镀铜效果。

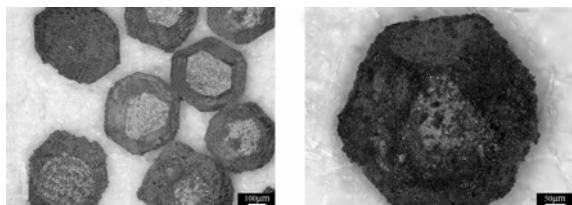


图 10 最佳镀液成分和镀覆工艺条件所得金刚石化学镀铜照片

3 结 论

a) 金刚石化学镀铜粗化所用硝酸的最佳范围为 10%~30%,以硝酸银为活化剂替代氯化钯也可以获得良好的化学镀铜效果。

b) 以硼氢化钠为还原剂,直接在金刚石表面化学镀铜,无需进一步还原处理,简化了镀铜工艺。

c) 金刚石表面化学镀铜的最佳配方和工艺条件为:NaBH₄ 1.5 g/L,CuSO₄·5H₂O 20 g/L,酒石酸钾钠 15 g/L,EDTA-2Na 20 g/L,亚铁氰化钾 65 mg/L,双联吡啶 15 mg/L;PH 值 13,温度 60℃,可获得完整、均匀的化学镀铜层。

参考文献:

[1] 王 强. 表面金属化—共沉淀法制备金刚石/铜基封装材料的研究[D]. 天津: 天津大学, 2008.

金刚石表面镀层变得粗糙,晶粒变得粗大,镀层附着力下降,漏镀现象明显,析氢副反应较严重。因此适宜反应温度为 60℃。图 9 给出了不同 pH 值和温度条件下金刚石表面镀铜效果图片。

- [2] 高 阳. 碳纳米管化学镀铜的研究进展[J]. 当代化工, 2013, 42(1): 98-100,124.
- [3] 曹连静, 孙玉利, 左敦稳, 等. 金刚石线锯的复合电镀工艺研究进展[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2013, 33(1): 53-59.
- [4] 侯亚平. 金刚石化学镀铜工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(5): 16-19,27.
- [5] 谷盟森, 靳兴亚, 谢 辉, 等. 金刚石化学镀铜及还原处理研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2010, 30(2): 58-62.
- [6] 郑雅杰, 邹伟红, 易丹青, 等. 酒石酸钾钠和 EDTA·2Na 盐化学镀铜体系[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2005, 36(6): 971-976.
- [7] 项 东. 金刚石表面化学镀覆技术的应用研究[D]. 济南: 山东大学, 2006.
- [8] 任春春, 林国欣, 梅天庆. 金刚石微粒表面化学镀镍[J]. 电镀与精饰, 2012, 34(10): 34-38.
- [9] 杨 裴, 范国强, 白 莹, 等. 硼氢化钾分析方法改进[J]. 无机盐工业, 2012, 44(6): 52-53.
- [10] 方莉俐, 郑 莲, 吴艳飞, 等. 人造金刚石表面化学镀镍工艺[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(9): 1870-1874.
- [11] 关长斌. 化学镀铜对金刚石性能的影响[J]. 表面技术, 1995, 24(5): 12-14.
- [12] 闫 雷. 硼氢化钠还原法处理化学镀镍废液[J]. 化工环保, 2002, 22(4): 213-216.
- [13] 李 宁, 屠振密. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [14] 董 超. 添加剂对化学镀铜的影响[J]. 材料保护, 1997, 30(1): 8-10.
- [15] Lin Y M, Yen S C. Effects of additives and chelating agents on electroless copper plating[J]. Applied Surface Science, 2001, 178(2): 116-126.

Research on Electroless Copper Plating on Diamond Surface

WANG Li-kai¹, GUO Shao-yi¹, HONG Jin-kun², YU Da-jiang¹, YUAN Yong-feng¹

(1. School of Mechanical Engineering & Automation, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Jingxin Diamond Joint-stock Co., Ltd., Shaoxing 312028, China)

Abstract: Electroless copper plating on diamond surface with sodium borohydride as the reducing agent and silver nitrate as the activating agent was studied. XRD and EDS were adopted to analyze the structure and ingredients of clad layer on diamond surface. The effects of plating solution components and technological conditions on electroless copper plating were discussed. the morphology on diamond surface after copper plating was observed by an integrated microscope. The optimal electroless plating formula and technological conditions are as follows: NaBH₄ 1.5 g/L, CuSO₄ · 5H₂O 20 g/L, sodium potassium tartrate 15 g/L, EDTA-2Na 20 g/L, potassium ferrocyanide 65 mg/L, bipyridyl 15 mg/L; pH 13 and temperature 60°C. The results show that the uniform copper plating layer on the diamond surface could be achieved by using the optimal process.

Key words: diamond; electroless copper plating; formula; clad layer

(责任编辑: 许惠儿)

(上接第 5 页)

Synthesis and Characterization of Benzophenone UV Absorber Containing Primary Amino

ZHENG Xu^{1a}, CUI Zhi-hua¹, WANG Ren-liang², CHEN Wei-guo^{1b}

(1a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education of China; 1b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China, Hangzhou 310018; 2. Zhejiang Lonsen Group Co., Ltd., Shangyu 312368, China)

Abstract: In this paper, Benzophenone UV absorber DP-1 containing primary amido was synthesized through nitration reaction and reduction reaction with benzophenone UV absorber UV-9 was raw material, mixed acid (composed of sulfuric acid and nitric acid) as nitration reagent and thiourea dioxide as the reducing agent. The research shows that we can obtain good yields under the following conditions: nitration reaction adopts homogeneous phase nitration method with concentrated sulfuric acid as the medium; the molar ratio of 2-hydroxy-4-methoxy benzophenone and concentrated nitric acid is 1 : 1.2; the reaction temperature system is 0~10°C for 4 h. The result of reduction reaction is good when the molar ratio of nitration product, thiourea dioxide and sodium hydroxide is 1 : 5 : 11 under the temperature of 80°C for 2 h. In addition, structural characterization was conducted for nitration product and reduzate DP-1 through FTIR, mass spectrometry, nuclear magnetic resonance, ultraviolet-visible spectroscopy and HPLC. The result shows the structure complies with the design.

Key words: Benzophenone; nitration; reduction; ultraviolet absorber; synthesis

(责任编辑: 许惠儿)