

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.09.002

## 陶瓷化学镀中铜盐敏化活化方法的研究

张咪<sup>1</sup>, 钱逊<sup>1,2</sup>, 苏永庆<sup>1\*</sup>, 王晗雪<sup>1</sup>, 古铭岚<sup>1</sup>, 代灵英<sup>1</sup>

(1. 云南师范大学 化学化工学院, 云南 昆明 650500; 2. 巢湖学院 国有资产管理处, 安徽 合肥 238000)

**摘要:** 本文针对陶瓷化学镀中活化过程采用贵金属钯盐或银盐的现状, 研究了采用铜盐进行敏化和活化的方法, 以节省贵金属降低生产成本。实验结果表明, 经前处理后的陶瓷放入  $0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的稀  $\text{CuSO}_4$  溶液中, 室温下浸泡处理 1 min., 用自来水和蒸馏水清洗后, 再放入  $24 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶液中室温下浸泡 15 min., 随后放入 pH 为 8~9 的 NaOH 溶液中, 浸泡 20 min., 即完成敏化。将敏化后的陶瓷放入含  $18 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$  和  $50 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCHO}$  溶液中, 在  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  浸泡 40 min, 完成活化。活化后的陶瓷可进行传统的化学镀铜, 铜镀层均匀, 致密, 有很好的晶体结构, 与基体有良好的结合力。

**关键词:** 陶瓷; 化学镀; 铜盐; 敏化; 活化

中图分类号: TQ153.3 文献标识码: A

## Research on Copper Salt Sensitization-Activation Method of Electroless Plating on Ceramics

ZHANG Mi<sup>1</sup>, QIAN Xun<sup>1,2</sup>, SU Yongqing<sup>1\*</sup>, WANG Hanxue<sup>1</sup>, GU Minglan<sup>1</sup>, DAI Lingying<sup>1</sup>

(1. Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China; 2. State-owned Assets Management Office, Chaohu College, Hefei 238000, China)

**Abstract:** In this paper, according to the current situation of using precious metal palladium salt or silver salt in the activation process of ceramic electroless plating, the method of using copper salt for sensitization and activation was studied, in order to save precious metal and reduce production cost. The results showed that the pretreated ceramics was immersed in  $0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$  solution for 1 min at room temperature. After cleaning with tap water and distilled water, the pretreated ceramics was immersed in  $24 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  solution for 15 min at room temperature. Then the ceramics were immersed in pH 8 ~ 9 NaOH solution for 20 min, and the sensitization was completed. The sensitized ceramics was put into the solution containing  $18 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$  and  $50 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCHO}$ , and soaked at  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  for 40 min to complete the activation. The activated ceramics could be electroless plated with copper by traditional method. The copper coating was uniform, dense, with good crystal structure and good adhesion to the substrate.

**Keywords:** ceramics; electroless plating; copper salt; sensitization; activation

收稿日期: 2020-12-04

修回日期: 2021-02-09

作者简介: 张咪(1994—), 女, 硕士研究生, email: 1059823763@qq.com

通信作者: 苏永庆, email: 947364529@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(21163025, 21763034)

陶瓷材料由于其耐高温、耐腐蚀、耐磨损等优点在工业和生活中广泛使用。将陶瓷表面进行金属化处理,既能保持陶瓷原有的性能,其表面又具有了金属的性能。目前陶瓷表面金属化的方法主要有:高温烧结镀银法、真空蒸发镀膜法、磁控溅射法、化学气相沉积法、化学镀法等<sup>[1-2]</sup>。其中化学镀因具有环保,成本低,易操作等优点被广泛使用<sup>[3]</sup>。然而,陶瓷本身对金属的化学还原没有催化活性,如不作预处理则不可能在陶瓷表面实现化学镀<sup>[4-12]</sup>,因此,需在化学镀前进行敏化和活化处理<sup>[13-18]</sup>。敏化是使非金属表面形成一层具有还原作用的还原液体膜,活化则是在敏化的基础上,在非金属基体表面形成一层非连续的、分布均匀的具有催化活性的金属颗粒(晶核),以便诱发后续的化学镀<sup>[19]</sup>。传统的非金属(陶瓷)化学镀工艺为:工件→前处理→敏化→活化→化学镀→后处理(如电镀)。前处理是将工件脱脂除油后,通过机械、物理或化学方法使非金属表面产生微孔,也称粗化处理。敏化是将工件浸入含 $\text{Sn}^{2+}$ 的溶液中,在后续的水洗过程中,二价锡与水反应形成 $\text{Sn}^{2+}$ 胶体而附着在工件表面及微孔中。活化是将经过敏化处理后的工件浸入含有贵金属离子( $\text{Ag}^+$ 或 $\text{Pd}^{2+}$ )的溶液中,贵金属离子在工件表面及微孔中被 $\text{Sn}^{2+}$ 胶体还原成固态金属微粒,形成后续化学镀的晶体生长的晶核。这种工艺由于使用贵金属,成本较高,且污染环境<sup>[20]</sup>。国内外学者对氧化铝陶瓷基板上化学镀铜工艺已进行了一系列的研究<sup>[21-27]</sup>,我课题组成功地研究了在ABS塑料上采用铜盐敏化活化的化学镀工艺方法<sup>[28]</sup>,在此基础上,本文研究以铜盐进行敏化和活化的陶瓷化学镀工艺,以节约贵金属,降低生产成本。

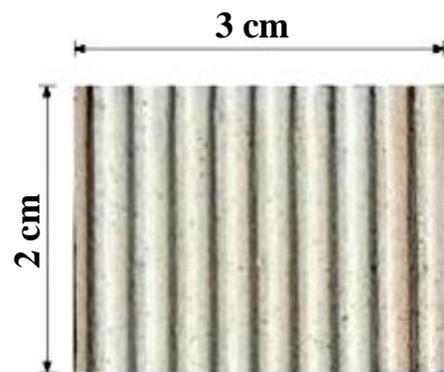
## 1 实验材料

试件(基体):以 $30\text{ cm}\times 20\text{ cm}\times 0.5\text{ cm}$ 商品墙装陶瓷片,切割为 $3\text{ cm}\times 2\text{ cm}\times 0.5\text{ cm}$ 的试件,以瓷砖背面的无釉面为实验区域(见图1)。通过扫描电子显微镜(SEM)及附带的能谱仪(EDS)对陶瓷无釉面的微观形貌和元素组成成分进行分析,陶瓷试件表面存在大量不规则的微观孔洞(见图2),陶瓷试件主要成分见表1,为硅钙镁铝氧化物型瓷砖。

主要试剂:硫酸铜( $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ),氢氧化钠( $\text{NaOH}$ ),甲醛( $\text{HCHO}$ , 37%~40%),乙二胺四乙酸二钠( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$ ), 2,2'-联吡啶( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ),无水



(a) 商品墙装陶瓷片的背面



(b) 实验用试片

图1 商品墙装陶瓷片背面及实验用试片

Fig.1 The back of a commercial wall-mounted ceramic sheet and the test piece for experiments

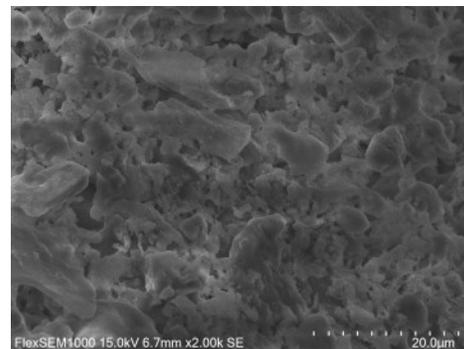


图2 陶瓷无釉面的微观形貌

Fig.2 Morphology of unglazed surface of the ceramic tile

乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )等,所有试剂均为分析纯级,所有用水均为蒸馏水。

主要仪器:扫描电子显微镜 SEM(日本日立 FlexSEM1000);能谱仪 EDS(美国 IXRF Systems, Inc. 5501);X-射线衍射仪 XRD(美国, Rigaku Mini-

表1 瓷砖无釉面的主要成分

Tab.1 Main components of unglazed surface of the ceramic tile

元素	wt. %
O	39~45
Ca	20~21
Si	12~20
Mg	9~10
Al	8~10
S	0.5~2.7
C	<1.4
P	<0.5

Flex, Cu靶, CuK $\alpha$ 射线,  $\lambda=0.15418$  nm, 加速电压 40 kV, 电流 15 mA)。

## 2 实验原理和工艺流程

在传统的非金属表面化学镀工艺的基础上<sup>[29]</sup>, 本文的实验原理和工艺流程为: 工件→前处理→(铜盐)敏化活化→化学镀, 其原理和过程见图3。

### 2.1 前处理

未处理过的陶瓷基体表面具有大量不规则的微观孔洞, 由于这些微孔的存在, 能满足后续敏化和活化过程的要求, 因此, 实验不必进行粗化处理, 只需进行除油处理。

除油是将陶瓷基体放入 NaOH 含量为 10 wt.% 的 1:1 乙醇溶液中(乙醇与水体积比为 1:1), 在 65 °C 的水浴加热 30 min, 然后用蒸馏水清洗, 烘干备用。

### 2.2 敏化和活化

敏化是在室温下, 将试件首先放入 0.25 g·L<sup>-1</sup> 的 CuSO<sub>4</sub> 溶液中浸泡 1 min, 以润湿试件表面和微孔,

进而在较高浓度的 CuSO<sub>4</sub> 溶液中浸泡, 让 Cu<sup>2+</sup> 离子浸入到工件表面的微孔中, 随后放入 pH 为 8~9 的 NaOH 溶液中, 浸泡 20 min, 使试件表面和微孔中的 Cu<sup>2+</sup> 离子生成 Cu(OH)<sub>2</sub> 而附着, 即完成敏化处理。活化是将敏化后的试件放到含有 18 g·L<sup>-1</sup> NaOH 和还原剂 HCHO 的碱性溶液中, 在 65 °C 左右进行活化, 使附着在表面和微孔中 Cu(OH)<sub>2</sub> 还原为 Cu 分子, 形成后续化学镀的晶体生长所需的晶核。

在我们前期对 ABS 塑料的铜盐敏化活化研究中发现<sup>[28]</sup>, 影响敏化活化的主要因素是敏化液中的 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 浓度和敏化时间, 活化液中的 HCHO 浓度和活化时间。因此, 本文在 ABS 塑料的铜盐敏化活化的基础上, 进一步研究上述因素对陶瓷的铜盐敏化活化的影响。

### 2.3 化学镀铜

将活化后的陶瓷试样放入镀铜液中进行化学镀铜, 通过试件表面的铜镀层覆盖度、颜色、均匀性、镀速来检查前面的敏化活化的效果和质量。化学镀铜液的组成和工艺条件见表2。

表2 化学镀铜工艺参数

Tab.2 Process parameters of electroless copper plating

镀液组成及条件	浓度及参数
五水硫酸铜(CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O)/(g·L <sup>-1</sup> )	18
甲醛(HCHO)/(mL·L <sup>-1</sup> )	90
乙二胺四乙酸二钠(C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )/(g·L <sup>-1</sup> )	60
2,2'-联吡啶(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> )/(mg·L <sup>-1</sup> )	15
pH值(NaOH调节)	12~13
温度/°C	65

## 3 实验过程和结果讨论

陶瓷在铜盐敏化活化处理的过程中, 敏化液中

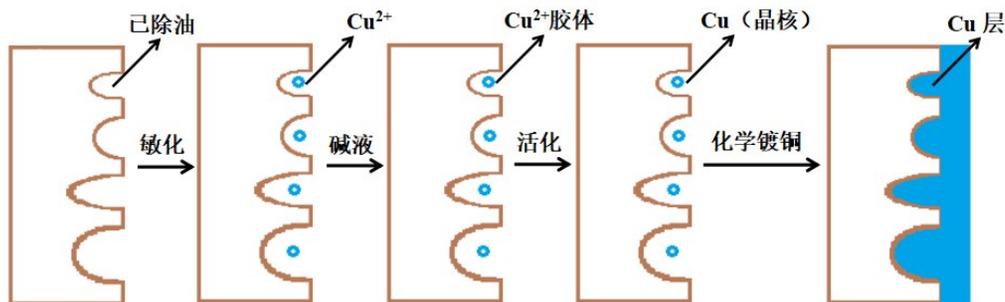


图3 陶瓷化学镀铜的实验原理及过程

Fig.3 Experimental principle and process of electroless copper plating on ceramics

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 浓度和浸泡时间(敏化时间),活化液中HCHO浓度以及还原时间(活化时间)是影响敏化活化效果的主要因素,因此,通过设计正交试验,选择室温条件下敏化液中 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的浓度和敏化时

间,65℃时活化液中HCHO的浓度( $18 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH不变)和活化时间为4个研究因子,并对每个因子取3个水平值进行实验,见表3。

表3 陶瓷敏化活化处理正交试验因子水平表

Tab.3 Factors and levels of orthogonal test of ceramic sensitization activation treatment

因子 水平	$c(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ (A)	浸泡时间/min (B)	$c(\text{HCHO})/(\text{ml} \cdot \text{L}^{-1})$ (C)	还原时间/min (D)
1	20	15	50	20
2	24	20	60	30
3	28	25	70	40

根据因子水平表3,采用 $L_9(3^4)$ 正交试验设计,正交试验的考查和评价指标为后续化学镀铜层的外观质量,即镀层覆盖度、均匀、致密、颜色等,但这些评价是非数字的,而正交试验的结果要求数字化才能分析,因此,对镀层外观质量进行评分,见表4。另外,化学镀铜的沉积镀速也反映着活化后的活性晶核的数量与质量,活性晶核多,质量好,镀速也就高,为了与镀层外观质量评分统一,亦对镀速进行评分。

在正交试验的9个实验中,镀速最大为 $14.90 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ ,计10分,镀速最小为 $10.36 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ ,计1分,其他镀速采用插值法计算分值(镀速步进为 $0.504 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ )见表5。正交试验的评分结果见表6。

表4 化学镀铜层外观评分表

Tab.4 Appearance grading standard of electroless copper plating

评分	外观
9~10	镀层全覆盖,均匀致密,颜色鲜红。
6~8	镀层全覆盖,均匀致密一般,颜色较鲜红但边缘颜色较深。
3~5	镀层薄,粗糙,未全覆盖,颜色偏暗。
0~2	表面无镀层,或仅有铜沉积斑点。

表中 $m_i$ ( $i$ 为水平号1、2、3)为因子的 $i$ 水平的评分的平均值, $R$ 为 $m_i$ 的极差,极差越大,表明该因子的作用影响越大,可见, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 浓度影响最大,HCHO的浓度、浸泡时间以及还原时间次之,但均有着较大的影响力。表7为正交试验确定的最佳敏化活化工艺参数。

通过上面的正交试验,可以得到铜盐的最佳敏化活化工艺条件为:

表5 化学镀铜镀速评分表

Tab.5 Scoring standard of electroless copper plating rate

试验号	镀速/ $(\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1})$	评分
1	12.25	4.2
2	10.36	1
3	12.99	5.8
4	14.90	10
5	13.49	6.9
6	14.50	9.1
7	12.99	5.8
8	14.40	8.9
9	11.68	2.9

(1)敏化:将已除油处理的陶瓷放入 $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液中,室温下浸泡处理1 min,用自来水和蒸馏水清洗后,再放入 $24 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液中室温下浸泡15 min,随后直接将陶瓷放入pH为8~9的NaOH溶液中,浸泡20 min。

(2)活化:将敏化后的陶瓷放入含 $18 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH的 $50 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$  HCHO溶液中,在65℃活化40 min。

## 4 化学镀铜

将在最佳敏化活化工艺条件下处理后的陶瓷试件放入表2的化学镀铜液中,进行化学镀铜。将镀后的陶瓷试件烘干,进行表面结合力的测试和微观组织和结构分析。

表面结合力的测试采用方格划痕试验,在 $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 方格划痕中,铜镀层没有脱落和起皮,表明镀层与基体有良好的结合力。

表6 陶瓷敏化活化处理的 $L_9(3^4)$ 正交试验工艺参数表

Tab.6 Parameters of  $L_9(3^4)$  orthogonal test for ceramic sensitization activation treatment

组号	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ (A)	浸泡时间/min (B)	$\text{HCHO}/(\text{mL} \cdot \text{L}^{-1})$ (C)	还原时间/min (D)	镀速 评分	表观 评分	综合 评分
1	20	15	50	20	4.2	10	14.2
2	20	20	60	30	1	1	2
3	20	25	70	40	5.8	4	9.8
4	24	15	60	40	10	8	18
5	24	20	70	20	6.9	5	11.9
6	24	25	50	30	9.1	7	16.1
7	28	15	70	30	5.8	6	11.8
8	28	20	50	40	8.9	7	15.9
9	28	25	60	20	2.9	9	11.9
$m_1$	8.65	14.64	15.38	12.64	影响顺序		最优工艺
$m_2$	15.33	9.92	10.63	9.97	A>C>B>D		$A_2B_1C_1D_3$
$m_3$	13.19	12.61	11.15	14.56			
R	6.68	4.72	4.75	4.59			

表7 正交试验确定的敏化活化工艺参数表

Tab.7 Technological parameters of optimum activation

铜盐敏化活化工艺	参数
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 浓度/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	24
浸泡时间/(min)	15
$\text{HCHO}$ 浓度/ $(\text{mL} \cdot \text{L}^{-1})$	50
还原时间/(min)	40

采用SEM和EDS对试件表面进行形貌和元素分析。图4为陶瓷化学镀铜层5000×的SEM图。可以看到Cu微粒大小均匀,致密,完全覆盖了陶瓷基底,说明以铜盐敏化活化陶瓷基进行化学镀有较好

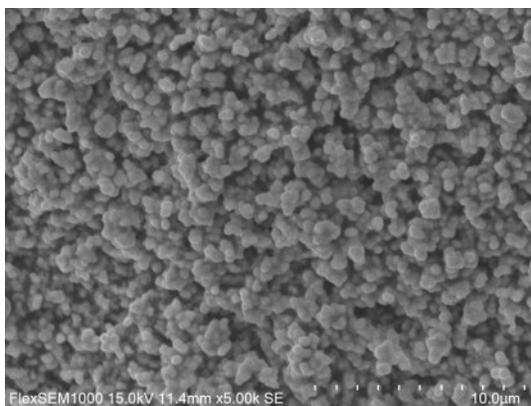


图4 化学镀铜层的SEM图

Fig.4 SEM patterns of electroless copper plating

的质量。

表8是镀层表面的元素组成。从表8可以看出,化学镀铜后,其表面铜元素含量高达91.7 wt.%,其次是5.1 wt.% O,含O是表面Cu被氧化所致,基体元素很少,表面陶瓷表面完全被Cu镀层覆盖。

表8 化学镀后陶瓷表面元素的组成和含量

Tab.8 Composition and content of elements on the ceramic surface after electroless plating

元素	wt./%
C	0.583
O	5.132
Mg	0.067
Al	0.105
Si	0.957
S	0.807
Ca	0.599
Cu	91.747

图5是表面结构的XRD图[Cu(JCPDS: 04-0836)],4个尖锐的峰分别对应的是铜的(111)、(200)、(220)和(311)晶面,说明化学沉积的铜层为晶态结构,晶化程度较好。

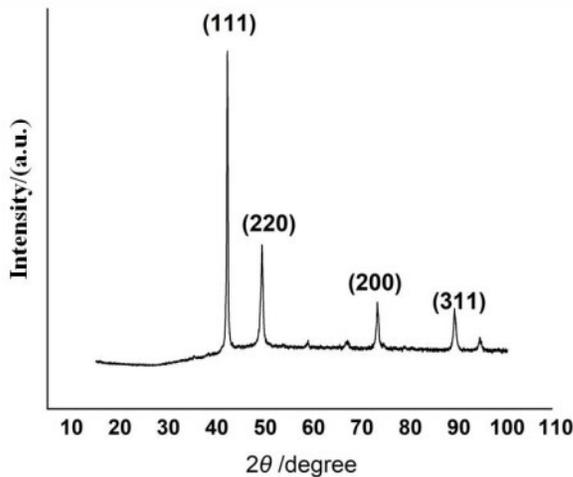


图5 化学镀铜层的XRD图

Fig.5 XRD spectrum of electroless copper plating

## 5 结论

在陶瓷表面化学镀工艺中,用铜盐代替传统的钯盐和银盐进行敏化和活化,既能节省贵金属,又能有效降低生产成本。通过正交试验,表明影响敏化活化的主要因素是 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 浓度,其次是 $\text{HCHO}$ 浓度、敏化时间和活化时间。铜盐敏化活化的工艺为:将经前处理后的陶瓷放入 $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀 $\text{CuSO}_4$ 溶液中,室温下浸泡处理1 min,用自来水和蒸馏水清洗后,再放入 $24 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液中室温下浸泡15 min,随后放入pH为8~9的 $\text{NaOH}$ 溶液中,浸泡20 min,即完成敏化。将敏化后的陶瓷放入含 $18 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$ 的和 $50 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCHO}$ 溶液中, $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 浸泡40 min,完成活化。完成活化后的陶瓷可进行传统的化学镀铜,通过方格划痕实验,SEM、EDS和XRD对镀铜层的分析检测,表明铜镀层与基体有良好的结合力,镀层均匀,连续致密,有很好的晶体结构。

## 参考文献

- [1] 郑强,蔡苇,陈飞,等.氧化铝陶瓷基板化学镀铜工艺优化[J].表面技术,2017,46(4):212-216.  
Zheng Q, Cai W, Chen F, et al. Process optimization of electroless copper plating on alumina ceramic substrate [J]. Surface Technology, 2017, 46(4): 212-216 (in Chinese).
- [2] Lv M, Liu J G, Wang S H, et al. Higher-resolution selective metallization on alumina substrate by laser direct writing and electroless plating[J]. Applied Surface Science, 2016, 366: 227-232.
- [3] Kim K, Jin S, Kwon O J. Effect of Pd precursor status on sonochemical surface activation in Cu electroless deposition[J]. Applied Surface Science, 2016, 364: 45-50.
- [4] 高万旭,叶健,李全良. ABS塑料化学镀铜研究[J].精细化工,2019,50(3):36-38.  
Gao W X, Ye J, Li Q L. Research on electroless copper plating of ABS plastic[J]. Fine Chemicals, 2019, 50(3): 36-38 (in Chinese).
- [5] Liu B S, Zhang F M, Yang X Y. Formation and performance of ohmic contact electrodes on  $\text{BaTiO}_3$ -based thermistors by localized electroless Cu-plating[J]. Thin Solid Films, 2010, 519(1): 373-377.
- [6] Ma H F, Liu Z B, Wu L, et al. Study of a pre-treatment process for electroless copper plating on ceramics[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(22): 7860-7863.
- [7] Tseng C, Lin Y, Liu T, et al. The pH-sensitive Pd nanoparticles as ink for ink-jet printing technology and electroless Cu metallic patterns on indium-doped tin oxide substrate[J]. Thin Solid Films, 2013, 536: 81-87.
- [8] Su W, Yao L B, Yang F, et al. Electroless plating of copper on surface-modified glass substrate[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(8): 8067-8071.
- [9] Fatema U K, Gotoh Y. Highly adhesive metal plating on zylon fiber via iodine pretreatment[J]. Applied Surface Science, 2011, 258(2): 883-889.
- [10] Lu Y X, Liang Q, Xue L L. Palladium-free catalytic electroless copper deposition on bamboo fabric: preparation, morphology and electro-magnetic properties[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(10): 4782-4787.
- [11] Nasrabadi H B, Sajjadi S A, Zebarjad S M. An optimization analysis on electroless deposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$  core-shell nanostructures[J]. Applied Surface Science, 2012, 261: 166-173.
- [12] Wang Y, Bian C, Jing X L. Adhesion improvement of electroless copper plating on phenolic resin matrix composite through a tin-free sensitization process[J]. Applied Surface Science, 2013, 271: 303-310.
- [13] Tian Q H, Guo X Y. Electroless copper plating on microcellular polyurethane foam[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(suppl1): 283-287.
- [14] Chen Y C, Liu R L, Chen X, et al. Microwave-assisted activation for electroless nickel plating on PMMA microspheres[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(15): 6734-6740.

- [15] Liu Y K, Feng Y J, Tian Y. Electroless nickel plating on the surface of carbon fibers[J]. Journal of Harbin Institute of Technology (New Series), 2009, 16(5): 601-607.
- [16] Wang H, Jia J F, Song H Z, et al. The preparation of Cu-coated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite powders by electroless plating [J]. Ceramics International, 2011, 37(7): 2181-2184.
- [17] 王宏.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷制品化学镀铜与表面处理工艺[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(3): 24-25.  
Wang H. Electroless copper plating and surface treatment for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics[J]. Electroplating and Finishing, 2010, 29(3): 24-25 (in Chinese).
- [18] 钟小婧, 秦明礼, 李慧, 等. AlN陶瓷表面化学镀镍工艺[J]. 真空电子技术, 2011(8): 14-17.  
Zhong X J, Qin M L, Li H, et al. The technology research of electroless nickel plating on AlN ceramic surface[J]. Vacuum Electronics, 2011(8):14-17 (in Chinese).
- [19] 袁军平, 林伟河, 陆丽仪, 等. 表面粗化对氧化锆精密陶瓷化学镀镍的影响[J]. 腐蚀与防护, 2017, 38(4): 268-272.  
Yuan J P, Lin W H, Lu L Y, et al. Effect of surface roughening on chemical nickel-plating on zirconia precision ceramic[J]. Corrosion and Protection, 2017, 38(4): 268-272 (in Chinese).
- [20] 杨志锋. 一款化学镀铜用的活化浓缩液的配制及应用研究[J]. 电镀涂覆, 2019, 4: 40-42.  
Yang Z F. Preparation and utilization palladium colloid concentrate for electroless copper deposition[J]. Electroplating and Coating, 2019, 4: 40-42 (in Chinese).
- [21] 宋秀峰, 傅仁利, 何洪, 等. 氧化铝陶瓷基板化学镀铜金属化及镀层结构[J]. 电子元件与材料, 2007, 26(2): 40-42.  
Song X F, Fu R L, He H, et al. Metallization and structure of copper layer on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic by electroless copper plating[J]. Electronic Components and Materials, 2007, 26(2): 40-42 (in Chinese).
- [22] 袁李俊, 廖鸿, 卢泽龙, 等. 非贵金属活化氧化铝陶瓷基板化学镀铜研究[J]. 热加工工艺, 2015, 44(4): 148-151.  
Yuan L J, Liao H, Lu Z L, et al. Study on non-noble metal activation for electroless plating on alumina ceramic substrate[J]. Hot Working Technology, 2015, 44 (4): 148-151 (in Chinese).
- [23] 陈智栋, 于清路, 王文昌, 等. 铝基板表面氧化铝层分子自组装活化法镀铜[J]. 电子元件与材料, 2008, 27(12): 36-39.  
Chen Z D, Yu Q L, Wang W C, et al. Technology of electroless copper plating on alumina of aluminum substrate surface[J]. Electronic Components and Materials, 2008, 27(12): 36-39 (in Chinese).
- [24] 宁洪龙, 耿志挺, 马莒生, 等. 陶瓷基板化学镀铜预处理的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(3): 321-323.  
Ning H L, Geng Z T, Ma J S, et al. Research of electroplating Cu on pretreatment ceramic substrates[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(3): 321-323 (in Chinese).
- [25] 郭登峰, 王文昌, 光崎尚利, 等. 铝基氧化铝表面化学镀铜工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2009, 31(10): 1-4.  
Guo D F, Wang W C, Mitsuzaki N, et al. Study on electroless copper plating technology of alumina layer on aluminum substrate[J]. Plating and Finishing, 2009, 31 (10): 1-4 (in Chinese).
- [26] 朱东, 储荣邦. 在陶瓷上镀耐高温耐高真空的厚铜层工艺[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(1): 15-16.  
Zhu D, Chu R B. Heat and high-vacuum resistant thick copper plating process on ceramic[J]. Electroplating and Finishing, 2014, 33(1): 15-16 (in Chinese).
- [27] 朱焱, 孔小雁, 江茜, 等. 表面活性剂在陶瓷化学镀铜工艺中的作用[J]. 中国表面工程, 2012, 25(1): 76-82.  
Zhu Y, Kong X Y, Jiang Q, et al. The role of surfactant in the electroless copper plating on ceramics[J]. China Surface Engineering, 2012, 25(1): 76-82 (in Chinese).
- [28] 钱逊. 非金属化学镀的敏化活化新方法[D]. 昆明: 云南师范大学化学化工学院, 2018.
- [29] 张允成, 胡如南, 向荣. 电镀手册(上册 第二版)[M]. 北京: 国防工业出版社, 1997.